Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 93
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : **Sciences**

par

E. HUG

Ingénieur-Chimiste

de l'École Supérieure de Chimie de la ville de Mulhouse

Ire Thèse :

Sur la condensation entre formaldéhyde et arylsulfamides

IIme Thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 Décembre 1931 devant la Commission d'examen :

MM. HACKSPILL, Président
ROMANN
HUGEL } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 93
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : **Sciences**

par

E. HUG

Ingénieur-Chimiste

de l'École Supérieure de Chimie de la ville de Mulhouse

Ire Thèse :

Sur la condensation entre formaldéhyde et arylsulfamides

IIme Thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 Décembre 1931 devant la Commission d'examen :

MM. HACKSPILL, Président
ROMANN
HUGEL } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen . . . . . E. ROTHÉ, Professeur de Physique du Globe
Doyens honoraires . . . E. BATAILLON - P. TH. MULLER
Professeurs honoraires FRÉCHET - G. FRIEDEL - GAULT - GIGNOUX - H. VILLAT.

Professeurs :

G. VALIRON . . . . . Analyse supérieure
P. WEISS . . . . . Physique générale
H. OLLIVIER . . . . . Physique générale
L. HACKSPILL . . . . Chimie minérale
E. TOPSENT . . . . . Zoologie et Anatomie comparée
C. HOUARD . . . . . Botanique
E. TERROINE . . . . . Physiologie générale
J. de LAPPARENT . . . Minéralogie et Pétrographie
E. CHATTON . . . . . Biologie générale
R. THIRY . . . . . Mécanique rationnelle
G. CERF . . . . . Calcul différentiel et intégral
G. DUBOIS . . . . . Géologie et Paléontolcgie
G. RIBAUD . . . . . Physique expérimentale
P. FLAMANT . . . . . Mathématiques générales
E. CORNEC . . . . . Chimie générale
M. FAILLEBIN . . . . . Chimie organique
A. DANJON . . . . . Astronomie
P. de BEAUCHAMP . . . Biologie générale
L. BOUNOURE . . . . . Zoologie
G. FŒX . . . . . Physique générale
H. CHERMEZON . . . . Botanique
G. REMPP . . . . . Physique du Globe
R. ROMANN . . . . . Chimie physique et électro-chimie
J. LACOSTE . . . . . Physique du Globe
H. MILLOUX . . . . . Mathématiques

Chargés de Cours et Maîtres de Conférences :

CH. STÆHLING . . . . Chimie appliquée
G. HUGEL . . . . . Chimie du Pétrole
H. WEISS . . . . . Physico-Chimie du Pétrole
P. SOLEILLET . . . . . Physique mathématique
R. BONNET . . . . . Physique et chimie biologiques
J. JUNG . . . . . Géologie du Pétrole
A. ROUSSEL . . . . . Mathématiques générales
A. CHRÉTIEN . . . . . Chimie appliquée
J. MARESQUELLE . . . Botanique
N. . . . . Minéralogie

Secrétaire : G. CUVIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A MA SŒUR

Témoignage de profonde reconnaissance.

Le présent travail a été effectué à l'Ecole Supérieure de Chimie de la ville de Mulhouse, au cours des années 1928, 1929 et 1931, sous la direction de Monsieur le Professeur J. Lichtenberger.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon maître l'assurance d'une profonde reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me témoigner et pour le profit inappréciable que j'ai pu en tirer.

Mes remerciements vont également à Monsieur Battegay, Directeur de l'Ecole, pour la bienveillance qu'il a toujours témoignée à l'égard de mes recherches et à tous mes anciens Maîtres pour le précieux enseignement dont j'ai été heureux de pouvoir bénéficier.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548010_0056

INTRODUCTION

Les amides des acides aliphatiques ou aromatiques et les sulfamides s'obtiennent par des modes de formation absolument parallèles et présentent, dans leurs propriétés, des analogies certaines. Nous les préparons en effet à partir du chlorure ou d'un ester correspondant par action de l'ammoniac gazeux ou dissout ou du carbonate d'ammonium. Il existe toutefois entre elles des différences marquées, attribuables au remplacement du groupe —CO— par le groupe —SO_2—.

Si nous comparons, par exemple, les sulfamides aromatiques, du type benzènesulfamide, et les amides aromatiques du type benzamide, nous trouvons les principales différences suivantes:

Les sulfamides sont des substances très difficilement saponifiables. Pour arriver à les dédoubler en leurs constituants, l'acide sulfurique conc. est nécessaire [1]) ou l'acide chlorhydrique en tube scellé à 160°.

Les dérivés N-halogénés des sufamides sont doués d'une moindre stabilitié que ceux des amides, ce qui peut être attribué au fait que dans les sulfamides le groupe —NH_2— est fixé à un radical plus électronégatif que dans les amides.

Par ailleurs les sulfamides sont incapables de donner avec les hypochlorites ou hypobromites la réaction de Hoffmann qui transforme les amides en amines primaires possédant un carbone de moins et c'est précisément l'action de ces agents qui transforme les sulfamides en dérivés N-halogénés.

L'étude de l'action de la formaldéhyde sur les amides ayant fait l'objet d'importants travaux, parmi lesquels nous ne citerons que les recherches classiques de Einhorn [2]), nous avons pensé qu'il serait intéressant d'examiner, comparative-

---

[1]) P. Claeson et K. Wallin B. XII. (1879) p. 1850.

[2]) A. 343 p. 207.
A. 361 p. 113.

ment, l'attitude de la formaldéhyde vis-à-vis des sulfamides sur laquelle les données de la littérature sont jusqu'à présent peu abondantes et peu précises.

Einhorn a mis en évidence les faits à peu près généraux suivants: Si l'on fait réagir la formaldéhyde en milieu alcalin ou acide sur une amide, molécule à molécule, on obtient une méthylolamide du type général:

$$R—CO—NH—CH_2OH.$$

Einhorn a constaté aussi dans cette réaction en milieu d'acide minéral la formation intermédiaire d'une diméthylolamide, très instable et non isolée à l'état de pureté et l'obtention finale d'un dérivé méthylénique ou diacylméthylènediamine. Il explique donc la marche de la réaction de la façon suivante:

$$R—CO—NH_2 \xrightarrow[+CH_2O]{} R—CO—N\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix} \xrightarrow{-CH_2O}$$

$$R—CO—NH—CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{} R—CO—N\begin{matrix}—(CH_2OH)\\—CO—NH—R\end{matrix} \xrightarrow{-CH_2O} R—CO—NH—CH_2—NH—CO—R.$$

Par ailleurs le dérivé méthylénique peut aussi s'obtenir par action directe de deux molécules de l'amide sur une molécule de formaldéhyde en milieu acide.

Cette réaction est générale et s'étend aux amides des principaux monoacides, diacides et oxyacides aliphatiques telles que l'acétamide, la malonamide, la lactamide et même l'urée ou aromatiques telles que la benzamide, la salicylamide etc. On obtient habituellement comme produits bien cristallisés et stables la méthylolamide et le dérivé méthylénique; par contre on n'a pas jusqu'à présent obtenu dans ces réactions de dérivés qui seraient des produits d'anhydrisation d'une méthylolamide, comportant donc le groupement $—N = CH_2$ des bases de Schiff, fixé sur le radical —CO—R.

Les méthylolamides sont des substances bien cristallisées, la formaldéhyde y est fixée plus ou moins solidement selon la nature du radical R—CO—, mais peut généralement être facilement libérée et dosée. Ce sont de véritables véhicules de formaldéhyde, qui ont été préconisés comme produits pharmaceutiques.

Les méthylolamides sont par ailleurs des substances très réactives et caractérisées par la facilité avec laquelle elles

donnent des produits de condensation avec les amines primaires et secondaires d'une part, avec les hydrocarbures benzéniques substitués d'autre part, comme les phénols, dérivés nitrés etc...

Dans les premiers cas la condensation a lieu selon l'équation:

$$R—CO—NH—CH_2OH + H—N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R—CO—NH—CH_2—N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} + H_2O$$

Dans le second cas selon l'équation:

$$R—CO—NH—CH_2OH + H—C_6H_3(OH)(NO_2) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R—CO—NH—CH_2—C_6H_3(OH)(NO_2) + H_2O$$

avec entrée d'un ou de deux groupements R—CO—NH—CH_2— en substitution d'un ou de deux hydrogènes du noyau, la fixation étant plus ou moins favorisée par la nature et le nombre des substituants déjà présents sur le noyau.

La benzamide ayant été particulièrement étudiée par Einhorn, nous avons pris comme type de notre travail la paratoluènesulfamide de structure similaire et aisément accessible en grandes quantités.

Le plan de notre travail est donc le suivant: Dans un premier chapitre, nous avons examiné, dans les conditions opératoires les plus diverses, l'action de la sulfamide sur la formaldéhyde ou celle du sulfochlorure correspondant sur la formaldéhyde en présence d'ammoniaque ou d'hexaméthylènetétramine.

Nous avons constaté que ces réactions donnaient naissance, selon les conditions, à un assez grand nombre de substances, souvent mélangées les unes aux autres, en masses pâteuses, incristallisables, de résolution malaisée, et que des conditions réactionnelles très strictes étaient nécessaires pour obtenir, de façon prépondérante, l'une d'entre elles. C'est ainsi que les principaux produits suivants ont été isolés:

Désignation abrégée: Méthylol

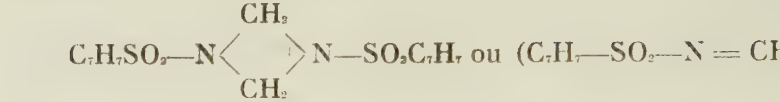
Formule:

$C_7H_7—SO_2—NH—CH_2OH$

Nom caractéristique: N-méthylol-p-toluènesulfamide.

Désignation abrégée: Dimère

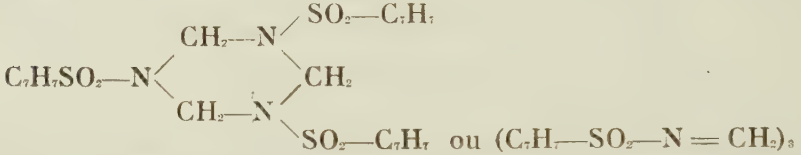
Formule:



Nom caractéristique: anhydroformaldéhyde-p-toluènesulfamide dimère ou di-p-toluènesulfonyldiméthylène diimide

Désignation abrégée: Trimère

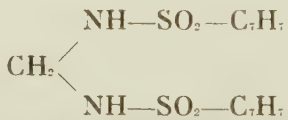
Formule:



Nom caractéristique: anhydroformaldéhyde-p. toluènesulfamide trimère ou tri-p-toluènesulfonyle-triméthylènetriimide

Désignation abrégée: Dérivé méthylénique

Formule:



Nom caractéristique: méthylène bis p-toluènesulfamide ou p-toluènesulfonyleméthylène diamine.

La fécondité de la réaction se montre donc supérieure à celle de l'action de la formaldéhyde sur les amides, puisque nous trouvons ici des dérivés du genre des bases de Schiff; elle nous fournit en ce sens un rapprochement intéressant avec l'action de la formaldéhyde sur les amines primaires aromatiques, qui donne des dérivés du type de l'anhydroformaldéhydeaniline.

Dans un deuxième chapitre nous étudierons les propriétés physiques et chimiques des corps ainsi obtenus venant confirmer leurs constitutions, et en particulier leurs aptitudes aux réactions de condensation citées pour les méthylolamides. Nous constatons en particulier une moindre stabilité des

méthylolsulfamides et une tendance nette à perdre leur formaldéhyde ou à s'anhydriser, dans la plupart des réactions auxquelles elles participent.

Dans un troisième et dernier chapitre enfin, nous présentons quelques dérivés analogues, obtenus à partir de la benzènesulfamide, de l'ortho-toluènesulfamide et de sulfamides substituées.

HISTORIQUE

L'action de la formaldéhyde sur les sulfamides aromatiques a jusqu'à présent fait l'objet des travaux suivants:

Magnus-Lévy en 1893 [3]) attire l'attention sur le fait que la formaldéhyde n'est plus apte à réagir sur le dérivé benzoylé de la méthylène diamine de façon à former un cycle selon l'équation:

$$C_6H_5—CO—NH—CH_2—NH—CO—C_6H_5 + CH_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5CO—N\begin{<}CH_2\\CH_2\end{>}N—COC_6H_5$$

étant donné que dans la méthylène-dibenzamide les hydrogènes des groupements —NH ne sont plus substituables par des métaux. Il pense par contre que cette possibilité n'est pas exclue pour les dérivés benzènesulfonylés des amines. Hinsberg ayant montré que dans les sulfamides

$$R—SO_2—NH_2$$

le deuxième hydrogène est encore remplaçable. Il estime donc que la formaldéhyde doit réagir de façon certaine selon l'un des schémas suivants:

$$3\,CH_2O + 3\,C_6H_5SO_2NH_2 \longrightarrow CH_2\begin{<}N(SO_2—C_6H_5)—CH_2\\N(SO_2—C_6H_5)—CH_2\end{>}N—SO_2—C_6H_5 + 3\,H_2O$$

$$2\,CH_2O + 2\,C_6H_5SO_2NH_2 \longrightarrow C_6H_5SO_2—N\begin{<}CH_2\\CH_2\end{>}N—SO_2—C_6H_5 + 2\,H_2O$$

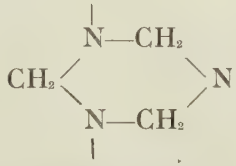
Son travail expérimental conduit en effet à deux produits de réaction, insolubles dans les alcalis, de formule globale:

$$(C_6H_5—SO_2—N=CH_2)_x \quad \text{avec } x = 2 \text{ ou } 3$$

---

[3]) B. 26 p. 2148.

L'Etude du trimère qu'il appelle tribenzènesulfone-triméthylène-triimide a été assez approfondie et paraît confirmer la structure ci-dessus, toutefois, l'existence du cycle:



n'a pu être mise nettement en évidence, toute tentative d'isolement ayant conduit aux produits de scission: formaldéhyde, ammoniaque et acide benzènesulfonique.

Le dimère qu'il appelle dibenzènesulfone-diméthylène-diimide a été isolé à un moins grand état de pureté et sa structure reste problématique.

Le mode opératoire de Magnus-Lévy est le suivant: Il traite la benzènesulfamide en solution alcoolique par un grand excès de formol commercial à 40% et peu d'acide chlorhydrique, évapore à sec au bain-marie et répète ce traitement une ou deux fois. La sulfamide qui n'a pas réagi est ensuite extraite par la soude caustique diluée; le résidu insoluble est extrait à l'alcool bouillant qui permet de séparer un premier produit très peu soluble dans l'alcool et un second produit facilement soluble dans l'alcool.

a) Le produit peu soluble est recristallisé dans l'acide acétique glacial et fond à 217° en belles aiguilles. La grandeur moléculaire dans la naphtaline d'après Raoult (x = 3) et la composition centésimale correspondent à la formule:

$$(C_6H_5—SO_2—N=CH_2)_3$$

b) Le produit soluble dans l'alcool a un point de fusion de 132° et se présente en fines aiguilles, la composition centésimale et la grandeur moléculaire dans les mêmes conditions correspondent à la formule:

$$(C_6H_5—SO_2—N=CH_2)_2$$

mais de façon moins précise.

Magnus-Lévy n'a observé ni la formation d'un monomère ni celle d'une méthylène-diamine disulfonylée; cette dernière devrait d'après la règle de Hinsberg être soluble dans les alcalis [4]).

---

4) B. 23 p. 2963.

Knoevenagel et Lebach en 1904 [5]) ont préparé les dérivés:

$$C_6H_5—SO_2—NH—CH_2—SO_3Na \text{ et}$$

$$C_6H_4\begin{cases} SO_2—NH—CH_2—SO_3Na\ (1) \\ SO_2—NH—CH_2—SO_3Na\ (3) \end{cases}$$

qu'ils ont appelé respectivement: benzènesulfamide-méthane-sulfonate de sodium et benzène m. disulfamide-méthane-sulfonate de sodium. Ils les ont obtenus en traitant les sulfamides correspondantes par du bisulfite-formaldéhyde de sodium en tube scellé à 180-200°. Par action de pentachlorure de phosphore sur le premier corps, il se forme des produits anhydrisés, pas étudiés, qui semblent voisins des corps de Magnus-Lévy précités.

A partir de la benzène-m-disulfamide ils ont obtenu, par action de la formaldéhyde en présence de diéthylamine comme agent de condensation, ou même sans ce réactif, un corps et son dérivé dipotassé de formules:

En 1909 les usines de produits chimiques «Heyden» ont breveté [6]) des substances de formule générale:

$$R—CH=N—SO_2—OR'$$

où R peut être de l'hydrogène ou un radical hydrocarboné et R' un métal; la réaction de formation en est la suivante:

$$R—CHO + H_2N—SO_2—OR' \xrightarrow{-H_2O} R—CH=N—SO_2—OR'$$

La condensation s'opère en présence de carbonate de sodium par action de la formaldéhyde ou une autre aldéhyde à 50° sur une sel de l'acide aminosulfonique, le dérivé formaldéhydé décrit correspond à la formule:

$$CH_2=N—SO_2—ONa$$

substance fondant partiellement à 125° et se décomposant vers 225°. Un autre brevet de la même usine de 1925 [7]) couvre

---

[5]) B. 37 p. 4100.

[6]) Friedländer N° 209.502.

[7]) Friedländer N° 403.718.

la préparation de produits méthylolés des sulfamides aromatiques. Ceux-ci sont obtenus en traitant à chaud à 70° les sulfamides par la formaldéhyde très diluée (0.5%) en présence d'agents de condensation alcalins, carbonate de sodium ou de potassium ou cyanure de sodium.

En opérant ainsi avec la paratoluènesulfamide on obtient par refroidissement le dérivé méthylolé:

$$C_7H_7—SO_2—NH—CH_2OH$$

cristallisé en aiguilles blanches fondant à 137°, donnant une coloration rouge avec l'acide sulfurique à chaud, en dégageant de la formaldéhyde; ce même dégagement est observé par dissolution dans les alcalis.

Le dérivé méthylolé de la benzènesulfamide

$$C_6H_5—SO_2—NH—CH_2OH$$

fond à 125° et ne donne pas de coloration accentuée avec l'ac. sulfurique.

Enfin en 1923 les usines de Höchst (V. M. L. B.) [8]) préconisent les produits de condensation entre formaldéhyde et sulfamides aromatiques comme masses plastiques et résines artificielles. Ils les préparent en traitant la p-toluènesulfamide par la formaldéhyde à 40% sans ou avec l'acide sulfurique et obtiennent ainsi un produit résineux soluble dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique et qui à 110° donne une masse incolore et cassante.

Gardner [9]) prépare à partir de ces masses résineuses des masses celluloïdées en les condensant avec la nitro- ou l'acétyl-cellulose. De même la British Celanese [10]) prépare des produits aldéhydés en condensant la benzènesulfamide avec des aldéhydés, sans ou en présence de catalyseurs qui en mélange avec la cellulose donnent des masses plastiques et des corps de liaison. Il en est de même [11]) pour les xylosulfamides et [12]) toluènesulfamides. Ce dernier brevet fait remarquer que l'on obtient des produits plus durs en partant de corps qui con-

---

8) Friedländer: 359.676 et 369.644.
C. 1923 II 340 et 922.

9) Gardner: A. P. 1.564.664, C. 1926 I 2266.

10) C. 31 I 2122, E. P. 315.807.

11) E. P. 315.808.

12) E. P. 317.456. (29) (Résines synthét.)

tiennent des groupes CH_2 et que l'on chauffe les produits finis au-dessus de 150°.

Nous avons donc pensé qu'il était intéressant de reprendre la question dans son ensemble en cherchant à dégager les conditions optimas de formation des divers produits précités et à en préciser la constitution d'après leurs principales propriétés.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre premier

I. Condensation de la formaldéhyde et de la p-toluènesulfamide.

Nous avons fait réagir la formaldéhyde sur la sulfamide en milieu acide, alcalin ou neutre, en faisant varier: température, durée de réaction, quantité de produits engagés, milieu solvant; et nous avons fait les constatations suivantes:

a) Milieu acide.

1° En milieu aqueux, sous la seule acidité formique existante dans la formaldéhyde commerciale (0.4—0.5% HCOOH), la formaldéhyde réagit à froid sur la sulfamide en donnant lentement une masse huileuse se prenant peu à peu en résine. A chaud à la température du bain-marie la réaction passe par les mêmes phases, mais plus rapidement et conduit à une résine dure et cassante, fondant vers 128°. A l'ébullition la formation est plus rapide encore.

Les huiles ou masses résineuses ainsi obtenues, très analogue sont de résolution difficile; par cristallisation fractionnée, on arrive néanmoins à en isoler des aiguilles fines, bien formées, fondant à environ 135°, avec décomposition au moment de la fusion. En essai de mélange avec la sulfamide, ces aiguilles montrent une dépression du point de fusion d'une vingtaine de degrés, et ne se confondent donc point avec celle-ci.

La purification et l'examen ultérieur de cette substance montrent qu'il s'agit de la méthylol-p-toluènesulfamide fondant à 137°.

Dans les mêmes conditions, mais en milieu d'alcool méthylique ou éthylique, nous aboutissons également à des huiles ou masses résineuses, d'où il est possible d'isoler par cristallisation fractionnée dans l'alcool, puis dans l'acétate d'éthyle des quantités plus ou moins grandes de méthylol fondant à 137°.

En conséquence, sous la seule acidité de la formaldéhyde en milieu aqueux ou alcoolique, nous avons montré la possibilité de formation de méthylolsulfamide, mais celle-ci doit être extraite du sein d'huiles ou de résines, difficiles à résoudre par cristallisation fractionnée, et les rendements sont mauvais.

2° En milieu d'acide minéral la réaction devant se rapprocher des conditions précisées par Magnus-Lévy, nous avons tout d'abord répété son travail en remplaçant la benzènesulfamide par la p-toluènesulfamide. Un point toutefois reste imprécis dans son exposé: les quantités d'acide chlorhydrique servant d'agent de condensation. La paratoluènesulfamide (1 mol.) est additionnée d'un excès de formaldéhyde (2 mol.) et d'acide chlorhydrique ordinaire (1 mol.). Le tout, en milieu alcoolique, est évaporé au bain-marie à plusieurs reprises.

Après chaque évaporation, on constate l'obtention d'une huile de moins en moins fluide et transparente. Après trois évaporations, il reste une masse résineuse qui se solidifie complètement à l'air après plusieurs jours. La soude caustique diluée à 10% extrait de cette masse de la sulfamide non transformée et de petites quantités de produits formaldéhydés. La partie restée insoluble dans la soude caustique diluée est traitée par l'alcool éthylique qui permet d'en isoler une substance sous forme de belles aiguilles, qui cristallise par refroidissement de ce solvant et fond à 165°. Par concentration de la solution alcoolique on obtient des cristaux fondant à 133°, ce dernier point de fusion par des purifications répétées remonte à 165° et y reste fixé. Le deuxième produit est identique au premier. L'étude ultérieure de ce produit nous a montré qu'il s'agit d'anhydroformaldéhyde-p-toluènesulfamide-dimère F° 165° ou di-p-toluènesulfonyle-diméthylène-diimide. La présence de produit trimère a aussi été parfois soupçonnée mais en quantités excessivement faibles.

En examinant de plus près cette réaction, c'est-à-dire en traitant la masse huileuse obtenue aussitôt après la première ou la seconde évaporation au bain-marie, nous avons également pu isoler d'une part par extraction à la soude diluée une certaine quantité de méthylolsulfamide, souillée de méthylène-di-p-toluènesulfamide, ces deux substances étant solubles dans la soude, sont reprécipitables par un acide dilué. D'autre part, il reste une masse résineuse très instable, fondant vers 90° avec perte de formaldéhyde insoluble dans NaOH diluée; celle-ci n'a pu être obtenue à un état de pureté suffisant pour que nous ayons une certitude d'individualité chimique pour cette substance. Toutefois la teneur très régu-

lière de cette huile en formaldéhyde (environ 25%) correspond très sensiblement à la teneur théorique en formaldéhyde d'une diméthylol-p-toluènesulfamide (25,8%) de formule.

$$C_7H_7—SO_2—N\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}$$

ce qui nous donne à penser qu'il ne s'agit pas là d'une simple coïncidence, mais que nous avons eu effectivement en mains la diméthylolsulfamide ou une solution solide d'une molécule de méthylolsulfamide dans une molécule de formaldéhyde, ou encore une molécule de sulfamide dans deux molécules de formaldéhyde.

Si nous avions effectivement affaire à un dérivé diméthylolé, nous n'aurions pas lieu de nous étonner de sa grande instabilité; on sait que les méthanolamines, de constitution analogue, en particulier les di- et triméthanol-amines, ne sont pas connues à l'état libre, mais seulement sous forme de dérivés. Cette masse huileuse soumise à froid à l'action de l'acide sulfurique concentré se transforme peu à peu en anhydro-formaldéhyde-p-toluènesulfamide-dimère F° 165°.

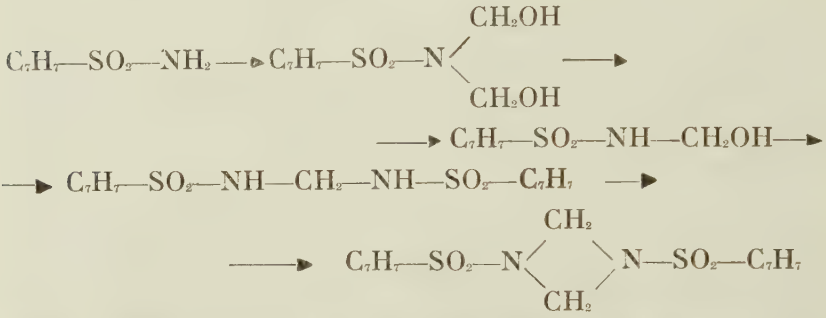
Les diméthylol- et méthylolsulfamides, ainsi que la méthylènediamine di-p-toluènesulfonylée ne se retrouvent plus lorsque les évaporations au bain-marie sont poussées au delà de deux.

En remplaçant dans la réaction de Magnus-Lévy le milieu alcoolique par le milieu toluénique, les résultats obtenus sont très analogues, mais nous obtenons plus rapidement le dimère fondant à 165°. Là encore le trimère ne se forme qu'à l'état de traces.

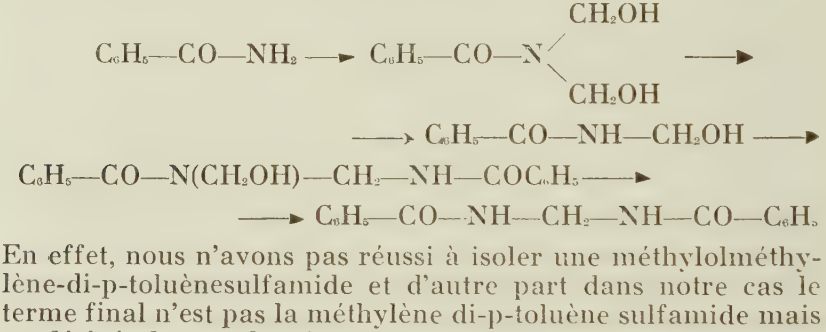
Nous pouvons conclure qu'en milieu d'acide minéral et selon les conditions opératoires, la réaction peut être orientée vers la formation de produits différents selon que la durée d'action est plus ou moins prolongée, par une suite d'évaporations successives, nous assistons au déroulement des réactions suivantes:

La formaldéhyde et la p-toluènesulfamide se condensent tout d'abord à raison de deux molécules de formaldéhyde pour une molécule de sulfamide avec obtention d'une diméthylol-p-toluènesulfamide ou d'une combinaison moléculaire peu stable. Celle-ci perd une molécule de formaldéhyde pour donner la méthylolsulfamide, celle-ci enfin sous l'action énergique de l'acide chlorhydrique se transforme en méthylène di-p-toluènesulfamide qui est instable en milieu chlorhydrique

et se condense à nouveau avec la formaldéhyde pour former l'anhydro dérivé dimère F° 165° qui lui est stable. Ce produit semble être le terme final de la condensation en milieu acide, le trimère ne se formant qu'à l'état de traces. Ceci a été vérifié plus loin et a été signalé à propos de la méthylène-di-p-toluènesulfamide. Nous pouvons résumer toutes ces réactions par les équations suivantes:



Nous voyons donc ici une différence assez marquée entre ce processus réactionnel et la réaction de la formaldéhyde sur la benzamide tel que l'a établi Einhorn:



En effet, nous n'avons pas réussi à isoler une méthylolméthylène-di-p-toluènesulfamide et d'autre part dans notre cas le terme final n'est pas la méthylène di-p-toluène sulfamide mais un dérivé plus condensé.

b) Milieu basique.

Ayant constaté, qu'en milieu acide le seul produit stable est l'anhydroformaldéhyde p-toluènesulfamide-dimère et que lorsque nous travaillons en milieu acide, la neutralisation de cet acide après réaction favorisait le traitement ultérieur des masses résineuses, nous avons examiné les conditions de condensation en milieu exclusivement basique et sommes arrivés à de résultats beaucoup plus satisfaisants au point de vue rendement et pureté des produits.

L'emploi de la soude caustique comme agent de condensation ne nous a donné que des résultats médiocres: obtention

de masses résineuses mal définies, d'où nous avons pu isoler la sulfamide et le dérivé sodé de la sulfamide.

C'est l'étude systématique de la condensation en présence de carbonate de sodium qui nous a conduits à de bons résultats, après variation des quantités respectives de sulfamide et de carbonate engagé.

C'est ainsi que nous sommes arrivés aux conditions optima suivantes:

1 molécule de sulfamide est empâtée avec 1 molécule de formaldéhyde à 40% et 1/70e de molécule de carbonate de sodium, on ajoute encore une petite quantité d'eau et on met le tout au bain-marie pendant quelques minutes. La masse cristalline de sulfamide fait alors place à une masse huileuse qui se transforme très rapidement en grumeaux. Ces grumeaux recristallisés dans l'alcool nous donnent avec de bons rendements la méthylolsulfamide fondant à 137°.

Un léger excès de formaldéhyde étant à éviter, nous avons toujours trouvé avantageux d'engager un peu moins d'une molécule de formaldéhyde (environ 3/4 molécule), c'est-à-dire de travailler en léger excès de sulfamide, très facile à éliminer à la recristallisation dans l'alcool en raison de son extrême solubilité dans ce solvant; elle s'y dissout déjà à froid, tandis qu'il faut chauffer un certain temps pour dissoudre la méthylolsulfamide. Celle-ci est d'ailleurs souillée de méthylène di-p-toluènesulfamide, en grandes quantités, encore moins soluble dans l'alcool. La méthylène di-p-toluènesulfamide se forme en plus grandes quantités par augmentation de la quantité de carbonate. La méthylol-p-toluènesulfamide est d'ailleurs très peu stable; des recristallisations dans des solvants anhydres suffisent pour la transformer en méthylène-di-p-toluènesulfamide. Dans cette réaction en milieu basique le terme final stable est la méthylène di-p-toluènesulfamide.

Cette méthode diffère de celle du brevet 403.718 en ce que celui-ci préconise la formaldéhyde très diluée (0.5%); les quantités d'agent de condensation n'y sont d'ailleurs pas indiquées. A cette dernière réserve près, la répétition exacte du procédé décrit ne nous a pas conduits à des résultats réguliers. Nous avons à plusieurs reprises, obtenu des substances dont la teneur en formaldéhyde était inférieure à la quantité théorique répondant à la méthylolsulfamide, ces résultats étaient de l'ordre de 10% environ au lieu de 15% et les points de fusion s'échelonnent de 137° à 145° à l'état brut. Ces produits à l'état brut se trouvent être des mélanges d'une faible quantité de méthylolsulfamide et de grandes quantités de méthy-

lène di-p-toluènesulfamide qui peuvent être séparées par cristallisation.

En milieu alcalin, la réaction de condensation est donc moins complexe qu'en milieu acide, elle nous conduit à la formation de méthylolsulfamide peu stable et comme nous le verrons plus loin surtout à la méthylène di-p-toluènesulfamide stable.

c) Milieu neutre.

Nous avons enfin effectué la condensation en milieu strictement neutre, c'est-à-dire après neutralisation de l'acidité naturelle du formol commercial. Par mélange équimoléculaire des deux constituants ou avec un léger excès de sulfamide, nous avons obtenu la méthylolsulfamide; la formaldéhyde peut être soit à 40%, soit très diluée (0.5%) comme le recommande le brevet 403.718.

La conclusion générale qui ressort de l'action de la formaldéhyde sur la p-toluènesulfamide est que l'influence du milieu dans lequel s'opère la condensation a une influence primordiale sur la marche de la réaction: Les milieux acides ou très fortement basiques conduisent à un processus complexe où la méthylolsulfamide s'accompagne de produits méthylénique et polymérisés, le terme final stable étant l'anhydro dérivé dimère. En milieu basique le terme final est la méthylène di-p-tolènesulfamide, la méthylolsulfamide étant le terme intermédiaire. En milieu neutre nous obtenons surtout la méthylolsulfamide.

Il est permis de supposer qu'un réglage plus précis encore du mode préparatoire, par exemple le travail dans des conditions de Ph déterminé, permettrait d'orienter la réaction dans une direction bien définie.

II. Modes de formation des autres dérivés formolés de la p-toluène-sulfamide.

A. di-p-toluènesulfonyle diméthylène diimide ou anhydroformaldéhyde p-toluènesulfamide dimère F° 165°.

Elle s'obtient comme nous l'avons vu précédemment par la réaction de Magnus-Lévy appliquée à la p-toluènesulfamide, en répétant 2 à 3 fois les évaporations au bain-marie et en extrayant la masse plus ou moins résineuse par la soude diluée, ce qui élimine les produits ayant encore un hydrogène libre à l'azote, solubles dans la soude, tels que méthylol et di-p-toluènesulfonyle-méthylènediamine. Si nous poussons plus loin, les évaporations successives au bain-marie, nous

n'obtenons que des masses résineuses d'où il est impossible d'extraire des produits cristallisés. L'anhydroformaldéhyde-p-toluènesulfamide dimère fondant à 165° peut aussi s'obtenir directement à partir de la méthylolsulfamide ou de la di-p-toluènesulfonyl-méthylènediamine, par action d'acide, mais ce mode de formation est assez alléatoire. Par ailleurs, nous avons préparé le même produit par condensation de la benzoyl- ou acétyl-p-toluènesulfamide avec la formaldéhyde en présence d'acide sulfurique. Le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs résultats, consiste à traiter une solution sulfurique et acétique glaciale de p-toluènesulfamide par un léger excès de formaldéhyde. Nous obtenons ainsi la substance cherchée à l'état de pureté parfaite et très bien cristallisée.

B. Tri-p-toluènesulfonyle-triméthylène-triimide ou Anhydroformaldéhyde p.toluènesulfamide trimère F° 236°.

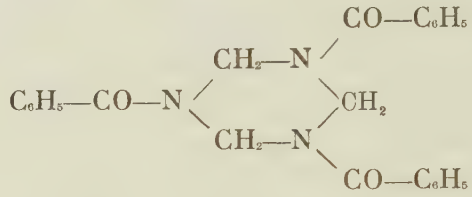
Nous avons pensé que le trimère doit lui aussi s'obtenir dans la réaction de Magnus-Lévy en quantités appréciables, et c'est effectivement le cas comme l'avait déjà montré cet auteur sur la benzènesulfamide. Toutefois sur la paratoluènesulfamide, nous ne l'avons jamais isolé qu'à l'état de traces. Nous avons donc cherché une autre voie d'accès et nous l'avons trouvée dans l'action directe de quantités équimoléculaires de p-toluènesulfochlorure, d'ammoniaque et de formaldéhyde. Le mélange de ces trois substances entraîne une vive réaction, avec ébullition, et il se sépare des grumeaux qui, après lavage à l'eau et à l'alcool, sont très peu solubles dans les solvants organiques courants, mais peuvent être recristallisés dans le chloroforme et se présentent alors en paillettes nacrées plates fondant à 236°.

Un autre processus, très analogue, consiste à partir d'une molécule d'hexaméthylènetétramine en solution légèrement alcaline et à y ajouter par petites portions sous bonne agitation 3 à 3.5 molécules de p-toluènsulfochlorure en maintenant le milieu légèrement alcalin; dans ces conditions l'anhydroformaldéhydesulfamide trimère se forme avec de très bons rendements.

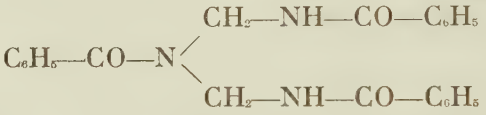
Cette réaction est en somme l'application de la méthode de benzoylation de Schotten-Baumann, dans laquelle le chlorure de benzoyle est remplacé par le chlorure de p-toluenesulfonyle.

Nous rappelons à ce sujet que la benzoylation de l'hexaméthylènetétramine a été effectuée dans les mêmes conditions

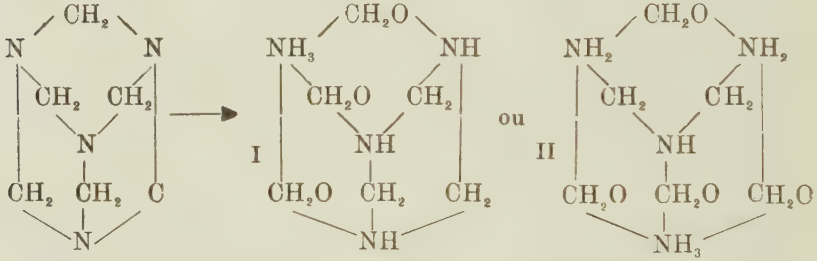
par Duden et Scharff et a conduit à deux substances différentes: d'une part la tribenzoyltriméthylène triamine



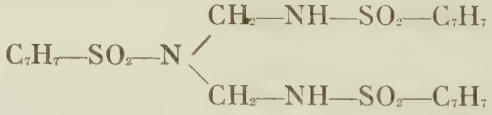
fondant à 221°, d'autre part à la tribenzoyl-diméthylène triamine



fondant à 267°. Duden et Scharff ont expliqué la formation de ces deux substances par la décomposition de l'hexaméthylènetétramine selon les deux schémas:



Il est très frappant de constater que, lorsque dans la réaction de Duden et Scharff, nous remplaçons simplement le chlorure de benzoyle par le paratoluènesulfochlorure, il se forme de façon exclusive le dérivé trisulfonylé de la triméthylène-triamine correspondant à la tribenzoyl-triméthylène triamine fondant à 221°, mais point de dérivé correspondant à la substance fondant à 267° et qui aurait pour formule:



En effet, malgré tous nos efforts pour isoler, dans le produit brut de réaction, par cristallisation fractionnée dans les divers solvants (chloroforme, acide acétique glacial, nitrobenzène, oxyde de mésityle, xylène, aniline, pyridine, bromure

d'éthylène) une seconde substance, nous n'avons jamais pu déceler trace d'un autre produit.

Dans des conditions toutes différentes enfin, en faisant réagir, en l'absence de base, l'hexaméthylène-tétramine sur le sulfochlorure en solution chloroformique, nous obtenons une combinaison moléculaire:

$$C_6H_{12}N_4,\ C_7H_7SO_2Cl$$

D. Méthylène-diamine-di-p-toluènesulfonylée ou di-p-toluènesulfonyl-méthylène-diamine. F = 154°.

Nous avons cherché par de nombreuses méthodes à préparer la di-p-toluènesulfonyl-méthylène-diamine. Les processus suivants pouvaient être envisagés:

1° Action directe d'une moléocule de formaldéhyde sur deux molécules de p-toluènesulfamide en milieu acide.

2° Condensation de la p-toluènesulfamide avec la méthylolsulfamide selon l'équation:

$$C_7H_7—SO_2—NH—H + HO—CH_2—NH—SO_2—C_7H_7$$

3° Elimination d'une molécule d'eau et d'une molécule de formaldéhyde aux dépens de deux molécules de méthylolsulfamide:

$$C_7H_7—SO_2—NH—CH_2OH + HO—CH_2—NH—SO_2—C_7H_7$$

Ces trois méthodes étaient celles qui avaient permis à Einhorn et à Pulvermacher [13) et 14)] d'obtenir à partir de la benzamide ou d'amides aromatiques analogues, la méthylènedibenzamide ou hipparafine de formule:

$$C_6H_5—CO—NH—CH_2—NH—CO—C_6H_5$$

La première et la seconde méthode conduisent, dans notre cas, à l'anhydroformaldéhyde-p-toluènesufamide dimère, F = 165°.

Seule la troisième a donné des résultats satisfaisants. Nous avons en effet traité 2 molécules de p-toluènesulfamide par deux molécules de formaldéhyde, et avons constaté en milieu alcalin la formation de grumeaux de méthylol-p-toluènesulfamide. Celle-ci a été soumise à l'action anhydrisante de plusieurs solvants: Nous l'avons tout d'abord traité à froid par l'alcool méthylique, qui élimine les traces de sulfamide qui n'ont pas pris part à la réaction, puis nous avons enlevé, par dissolution dans la soude diluée et reprécipitation par un

---

13) Einhorn: loc. cit.

14) Pulvermacher: B. 25 p. 304.

acide dilué, les produits ayant les deux H à l'azote de la sulfamide substitués, du type anhydro-formaldéhyde-p-toluènesulfamide dimère. Après quoi, nous l'avons soumis à l'action du benzène anhydre, en chauffant au reflux pendant un certain temps et finalement nous l'avons recristallisé dans l'alcool méthylique anhydre. A ce moment nous avons un produit de point de fusion 154°, invariable par recristallisation dans d'autres solvants, tels que l'acétate d'éthyle, l'acétone, le chloroforme etc.

Ayant constaté des irrégularités dans la teneur en formaldéhyde des produits obtenus dans la préparation de la méthylol-p-toluènesulfamide selon les indications du brevet v. Heyden [15]), nous avons repris cette méthode et constaté que si l'on fait subir au produit obtenu le même traitement, par les mêmes solvants (benzène, alcool méthylique), on aboutit au même dérivé méthyllénique avec d'excellents rendements.

Pour confirmer l'existence de ce produit, nous avons essayé de le préparer encore par d'autres voies, telles que:

4° L'action directe de deux molécules d'ammoniaque, de deux molécules de p-toluènesulfochlorure et d'une molécule de formaldéhyde; cette action n'a pas donné de résultats et nous a conduits, comme indiqué précédemment, exclusivement à l'anhydroformaldéhyde-sulfamide trimère.

5° Nous avons cherché alors, par analogie avec le travail de Pulvermacher [16]), qui obtient la méthylène-di-benzamide par condensation de la trithioformaldéhyde avec le dérivé mercuré de l'amide, d'après l'équation:

$$(CH_2S)_3 + 3\ (C_6H_5—CO—NH)_2Hg \longrightarrow$$
$$3\ C_6H_5—CO—NH—CH_2—NH—CO—C_6H_5 + 3\ HgS$$

à réaliser une réaction analogue, selon l'équation:

$$(CH_2S)_3 + 3\ (C_7H_7—SO_2—NH)_2\ Hg \longrightarrow$$
$$3\ C_7H_7—SO_2—NH—CH_2—NH—SO_2—C_7H_7 + 3\ HgS$$

Le dérivé mercuré de la p-toluènesulfamide, non mentionné dans la littérature, a été aisément obtenu par action de l'oxyde jaune de mercure sur une solution bouillante de sulfamide; ce produit blanc cristallin est soluble dans l'aniline et la pyridine.

En faisant réagir ce corps sur la trithioformaldéhyde, soit directement, en chauffant les produits secs à température

---

15) v. Heyden: loc. cit.

16) Pulvermacher: B. 24 p. 310.

élevée (200°), soit en milieu d'aniline, il paraît y avoir réaction nette, car le sulfure de mercure précipite en notables quantités; toutefois le traitement ultérieur de la masse obtenue ne nous a jamais permis d'isoler que de la sulfamide non-transformée, ou de faibles quantités d'anhydroformaldéhydesulfamide trimère. La réaction s'accompagne d'un dégagement de produits volatils et inflammables à odeur de mercaptan, que nous n'avons pas étudié plus avant. Nous remarquerons toutefois que d'après Pulvermacher la réaction peut aussi avoir eu lieu uniquement entre oxyde de mercure provenant de la décomposition de $(C_7H_7—SO_2—NH)_2$ Hg et trithioformaldéhyde en donnant du sulfure de mercure et de la formaldéhyde, selon l'équation:

$$(CH_2S)_3 + 3\ HgO \longrightarrow 3\ CH_2O + 3\ HgS.$$

Le sulfure de Hg, que nous obtenons, est peut-être dû à cette réaction; par ailleurs la haute température à laquelle on opère est sans doute peu compatible à la formation du produit de condensation attendu.

6° Une tentative analogue a été faite en partant du dérivé sodé de la sulfamide, très facile à obtenir en faisant réagir la soude caustique très concentrée sur la sulfamide, ou le sodium sur la solution toluénique de p-toluènesulfamide, et en le mettant en contact, à raison de deux molécules, avec une molécule d'iodure de méthylène, dans l'espoir de réaliser la réaction suivante:

$$\begin{matrix} & I & NaHN—SO_2—C_7H_7 \\ CH_2 & \diagup\!\!\diagdown & \pm \\ & I & NaHN—SO_2—C_7H_7 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$(C_7H_7—SO_2—NH)_2CH_2 + 2\ NaI$$

En milieu aqueux, et bien qu'il y ait saponification de l'iodure de méthylène avec formation d'iodure de sodium, la formaldéhyde régénérée par cette saponification ne paraît pas entrer en réaction et les résultats obtenus sont négatifs. Nous avons cependant réussi la condensation en milieu d'alcool absolu en cohobant un certain nombre d'heures et en laissant reposer un temps très long.

7° Enfin, Einhorn étant arrivé à réaliser la benzoylation de la méthylènediamine, connue seulement en solution aqueuse très instable, nous avons cherché à sulfonyler cette base par une méthode similaire:

On sait que jusqu'à présent la méthylènediamine n'est pas connue à l'état libre, toutefois Einhorn est arrivé à l'ob-

tenir en solution aqueuse instable et à la faire entrer en réaction sous cette forme vis-à-vis de différentes substances; pour cela il prépare, par action de la formaldéhyde sur la trichloracétamide, la méthylènetrichloracétamide, et saponifie celle-ci par la potasse caustique; dans ces conditions le trichloracétate de potassium se sépare sous forme solide cristalline filtrable et il reste une solution alcaline riche en méthylènediamine; c'est à partir de cette solution que la benzoylation selon Schotten-Baumann a permis à Einhorn de préparer la dibenzoylméthylènediamine.

Nous avons repris avec succès la préparation de Einhorn jusqu'à obtention de la solution de méthylènediamine, par la suite des réactions suivantes:

$$CCl_3CHO \xrightarrow[HNO_3]{O} CCl_3COOH \xrightarrow[HCl\ gaz]{alcool}$$

$$CCl_3—COOC_2H_5 \xrightarrow{NH_3\ puis\ CH_2O}$$

$$CCl_3—CO—NH—CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$CCl_3CO—NH—CH_2—NH—CO—CCl_3 \xrightarrow{KOH}$$

$$2\ CCl_3COOK + CH_2(NH_2)_2$$

Cette solution alcaline de méthylènediamine a alors été additionnée, sous forte agitation et par petites pincées, de p-toluènesulfochlorure. Quelles que soient les conditions opératoires dans lesquelles nous nous sommes placés, nous n'avons jamais pu obtenir que des quantités très faibles d'anhydroformaldéhydesulfamide trimère.

En résumé nous voyons que la di-p-toluènesulfonylméthylènediamine se forme de préférence en milieu alcalin. D'après les essais I et II, la réaction en milieu acide ne s'arrête pas à la méthylènediamine-di-p-toluènesulfonylée, mais celle-ci se condense à nouveau avec la formaldéhyde, pour former l'anhydro dérivé dimère. Cette vue est d'ailleurs confirmée par les réactions que nous avons effectué sur la di-p-toluènesulfonylméthylènediamine.

Chapitre II.

Propriétés chimiques et physiques des dérivés formaldéhydés de p-toluènesulfamide.

Ayant étudié, dans le chapitre précédent, les préparations des principales substances obtenues par action de la formaldéhyde sur la p-toluènesulfamide, nous examinerons ici les propriétés essentielles de ces corps.

Première Partie.

Propriétés physiques:

A. *Méthylol-p-toluènesulfamide* $F = 137°$

$C_7H_7—SO_2\ NH—CH_2OH$

La méthylolsulfamide est une substance bien cristallisée en fines aiguilles parallélipipédiques plates, dont le point de fusion est de 137°, avec décomposition au voisinage du point de fusion. Cette décomposition rend difficile la détermination exacte de ce point. Un produit cristallisé présente, selon la rapiditié avec laquelle la chauffe est effectuée, dans l'appareil classique de Thiele, des points de fusion variant de 128° à 137° et le point est d'autant plus bas que la chauffe est plus lente, surtout aux environs de 120°; cela est dû à un début de libération de formaldéhyde dont la présence vient fausser le point de fusion réel de 137°.

La méthylol-p-toluènesulfamide est très peu soluble dans l'eau froide et se décompose avec dégagement de formaldéhyde dans l'eau chaude; dans l'alcool elle est peu soluble à froid et facilement à chaud; dans le benzène, la solubilité est moindre que dans l'alcool, mais elle reprécipite sous forme cristalline. Ce produit n'est d'ailleurs jamais pur; dans l'alcool, il garde une certaine tendance à se séparer sous forme huileuse. Le toluène se comporte comme le benzène, et donne lieu à la longue à des décompositions.

Dans le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, l'éther, le chloroforme, la solubilité est à peu près nulle à froid et très faible à chaud. L'acide acétique glacial est le meilleur solvant de la méthylolsulfamide, mais nous avons simultanément décomposition et formation de l'anhydro-dérivé dimère (voir propriétés chimiques) et de sulfamide acétylée. Elle est

enfin soluble avec coloration rouge cerise dans l'acide sulfurique concentré à chaud.

B. *Anhydroformaldéhydesulfamide dimère* $F = 165°$:

Ce corps s'obtient par recristallisation dans l'acide acétique glacial en longues aiguilles prismatiques, parfois aussi en paillettes très petites. Le point de fusion est net, sans décomposition. Il est peu soluble dans l'alcool méthylique et éthylique et en cristallise sous forme de belles aiguilles. L'acide acétique le dissout, mais donne simultanément lieu à des réactions secondaires.

La grandeur moléculaire par cryoscopie dans le nitrobenzène, le phénol, ou selon Rast dans le camphre correspond à la formule doublée:

$$(C_7H_7—SO_2—N = CH_2)_2$$

C. *Anhydroformaldéhydesulfamide trimère* F = 236:

Ce corps se présente sous forme de paillettes hexagonales brillantes, nacrées, souvent très bien formées, fondant avec décomposition, à 236°; nous avons observé ici le même phénomène de décomposition au voisinage du point de fusion que pour la méthylolsulfamide et la même remarque est ici valable, les points de fusion s'échelonnent au voisinage de 236°, selon l'allure de chauffe de l'appareil de Thiele.

La purification complète du trimère est d'ailleurs très malaisée, vu sa faible solubilité dans les solvants courants. Il est en effet pratiquement insoluble dans tous les solvants habituels à bas point d'ébullition (alcool, acétone, benzène, éther, acétate d'étyle, sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone...), à l'exception du chloroforme. Les solvants à haut point d'ébullition, tels que le nitrobenzène, l'aniline, l'oxyde de mésithyle, toluène, xylène, bromure d'éthylène, tétrachloréthane... en dissolvent des qualités voisines de 0,5%, et les cristaux restent souillés de traces de solvant difficiles à éliminer complètement. Le seul solvant nous ayant donné de bons résultats au point de vue pureté du produit obtenu est le chloroforme bouillant, en extraction continue (appareil Soxleth travaillant à chaud). La solubilité dans ce solvant est d'ailleurs très faible et n'atteint pas 1% à ébullition; à froid elle est insignifiante.

L'acide acétique glacial dissout de grandes quantités de trimère mais donne simultanément lieu à des réactions secondaires.

La grandeur moléculaire par cryoscopie dans le phénol correspond à une formule triplée:

$$(C_7H_7—SO_2—N = CH_2)_3$$

D. *Di-p-toluènesulfonyl-méthylènediamine F = 154°:*

Ce produit cristallise en longues aiguilles dans l'alcool méthylique, dans lequel il est peu soluble; de grandes quantités de solvant sont nécessaires pour le dissoudre et il n'en reprécipite en totalité que si l'on a soin de diluer par l'eau la solution alcoolique à chaud. Le point de fusion est net sans décomposition à 154°. Le produit est encore soluble dans le chloroforme, assez peu dans le benzène, insoluble dans le toluène. L'acide acétique le dissout, mais en même temps il y a décomposition.

La grandeur moléculaire selon Rast dans le camphre correspond à la formule:

$$C_7H_7—SO_2—NH—CH_2—NH—SO_2—C_7H_7.$$

II. Partie.

Propriétés chimiques des dérivés formaldéhydés de la p-toluènesulfamide.

A. *Méthylol p-toluènesulfamide.*

1° *Action de l'eau:*

Sous l'action prolongée de l'eau bouillante, au cohobage, la méthylolsulfamide perd quantitativement sa formaldéhyde en régénérant la sulfamide. Cette scission peut servir à l'identification, par le dosage ultérieur de la formaldéhyde, mais il est préférable de l'accélérer par cohobage avec un acide dilué, nous avons donc:

$$C_7H_7—SO_2—NH—CH_2OH \longrightarrow C_7H_7—SO_2—NH_2 + CH_2O$$

2° *Action des acides:*

Les acides dilués, chlorhydrique ou sulfurique, respectivement à 20% et 50% ou de titres inférieures, réagissent avec la méthylolsulfamide comme l'eau mais plus rapidement; c'est ainsi qu'après cohobage de 7 à 8 heures d'une quantité pesée de méthylolsulfamide avec de l'acide sulfurique à 50%, on peut ensuite doser exactement la formaldéhyde sur la liqueur, par le procédé classique à l'iode. L'acide sulfurique concentré donne d'abord une solution rouge cerise caractéristique et en

même temps une anhydrisation, puis un charbonnement accompagné d'un dégagement appréciable de SO_2.

L'acide acétique glacial donne lieu à des phénomènes plus complexes. Si on ne chauffe que quelques instants avec l'acide à 100%, le méthylol recristallise en petites quantités, accompagné de traces d'anhydroformaldéhyde sulfamide dimère F° 165° qui augmentent avec la durée de chauffe. Dans certains cas nous avons, si la durée de chauffe est plus prolongée encore, obtenu comme produit final, la monoacétyl-p-toluènesulfamide fondant à 139°. On a donc:

$$C_7H_7—SO_2—NH—CH_2OH \longrightarrow$$

$$C_7H_7—SO_2—NH_2 + CH_2O \longrightarrow (C_7H_7—SO_2—N=CH_2)_2$$

$$\downarrow$$

$$C_7H_7—SO_2—NH—CO—CH_3.$$

3° *Action des alcalis:*

La soude caustique diluée agit à peu près comme l'eau et les acides dilués, en libérant la formaldéhyde. La soude concentrée donne lieu à la formation de sulfamide sodée, qui cristallise dans la solution en fines paillettes nacrées, très solubles dans l'eau. Ces paillettes sont, dans toutes leurs propriétés identiques à celles obtenues en traitant la sulfamide par la soude caustique concentré ou le sodium en milieu toluénique; leur teneur en sodium est bien de 12%, alors qu'un dérivé sodé hypothétique de la méthylolsulfamide n'en contiendrait que 9%. La formaldéhyde dans ces conditions disparaît, sans doute, par une réaction de Cannizzaro. On a donc la décomposition suivante:

$$C_7H_7—SO_2—NH—CH_2OH \longrightarrow C_7H_7—SO_2—N\begin{matrix}H\\Na\end{matrix} + CH_2O$$

La potasse concentrée donne une réaction parallèle. L'ammoniaque à froid dissout lentement la méthylolsulfamide. A chaud nous avons coupure de la molécule avec formation de sulfamide d'une part et d'hexaméthylènetétramine d'autre part, la formaldéhyde libérée réagissant immédiatement avec l'ammoniaque.

4° *Action de la chaleur:*

L'action de la chaleur donne une décomposition avec dégagement de formaldéhyde, concurrement à la fusion du produit.

5° *Réactions de la formaldéhyde données par la méthylolsulfamide:*

La méthylolsulfamide, se scindant facilement en formaldéhyde et sulfamide sous l'action de l'eau ou d'acides et d'alcalis dilués, se comporte vis-à-vis des réactifs de détection de la formaldéhyde, comme la formaldéhyde elle-même, mais la réaction est en général beaucoup plus lente qu'avec la formaldéhyde libre, c'est ainsi que le réactif de Tollens (nitrate d'argent ammoniacal) froid ne donne, de façon immédiate, qu'un faible trouble blanc puis noir, qui s'accentue avec le temps. A chaud le miroir d'argent se forme rapidement.

La fuchsine décolorée donne, immédiatement, à chaud, une coloration rouge intense, de même que la résorcine en solution alcaline. La phloroglucine en solution acide, donne à chaud un précipité de phloroglucide caractéristique de la formaldéhyde. A froid ces réactions sont à peine perceptibles.

Le méthylol abandonné au dessicateur subit à la longue une diminution de poids provenant d'une décomposition partielle; il en est de même lors d'une conservation en flacon pendant un temps assez prolongé.

Le bisulfite ne réagit pas à froid sur la méthylolsulfamide; à chaud, au reflux, l'odeur de SO_2 disparaît rapidement, et au refroidissement il cristallise de la sulfamide en belles paillettes. Dans ces conditions, la formaldéhyde est fixée sous forme de bisulfite-formaldéhyde, que l'on peut, dans les eaux-mères, isoler de la sulfamide par différence de solubilité dans l'eau froide.

Ces phénomènes de décomposition lente en présence des réactifs divers des aldéhydes sont analogues à ceux que présentent les méthylolsulfamides ordinaires, par exemple la méthylolbenzamide (cf. Einhorn).

6° *Ethérification de la méthylolsulfamide:*

La méthylolsulfamide renfermant une fonction alcool primaire, nous avons cherché à éthérifier cette fonction par les alcools éthyliques et n. butylique en présence d'acide sulfurique concentré, de chlorure de zinc, ou de chlorure ferrique comme agents d'étherification.

La méthylolsulfamide ayant été dissoute dans l'alcool éthylique additionné d'acide sulfurique, nous constatons, après cohobage d'environ deux heures, une forte odeur d'éthylal qu'il est facile d'isoler par distillation fractionnée, purification et identification par l'intermédiaire de phloroglucide insoluble. Dans le résidu nous rencontrons une substance cris-

talline en aiguilles plates feutrées, c'est l'anhydroformaldéhyde sulfamide dimère F° 165°

Par suite nous pouvons dire que, sous l'action de l'acide sulfurique, nous avons d'abord coupure de la méthylolsulfamide en formaldéhyde et sulfamide puis réaction entre formaldéhyde et alcool avec formation d'éthylal, selon l'équation

$$C_7H_7—SO_2—NH—CH_2OH \longrightarrow C_7H_7—SO_2—NH_2 + CH_2O$$

$$CH_2O + 2\,ROH \longrightarrow CH_2\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix} + H_2O$$

Simultanément à ce phénomène de coupure nous avons aussi la réaction de condensation entre formaldéhyde libérée et sulfamide en milieu acide selon l'équation:

$$2\,C_7H_7—SO_2—NH_2 + CH_2O \longrightarrow$$

$$C_7H_7—SO_2—NH—CH_2—NH—SO_2—C_7H_7 \longrightarrow$$

$$C_7H_7—SO_2—N\begin{matrix}CH_2\\ \\CH_2\end{matrix}N—SO_2—C_7H_7.$$

Cette seconde réaction est de loin la plus importante, nous avons même pu l'employer à la préparation de l'anhydro dérivé avec des rendements allant jusqu'à 80%.

Lorsque nous avons employé le chlorure de zinc ou le chlorure ferrique, la réaction s'est passée de façon analogue. Nous avons immédiatement formation abondante d'éthylal, et, dans la solution, il y a cristallisation du dimère en longues aiguilles fondant à 165°, après purification identiques aux précédentes.

Dans le cas de l'alcool, n. butylique, nous avons employé le même mode opératoire. Après distillation de l'excès d'alcool et de l'acétal butylique ici formé, nous avons cristallisation, dans le résidu, de dimère comme précédemment.

Dans certains cas nous avons également pu isoler de la méthylène-di-p-toluènesulfamide.

En résumé, nous pouvons dire que dans aucun cas la condensation n'a donné de produits ayant pour formule:

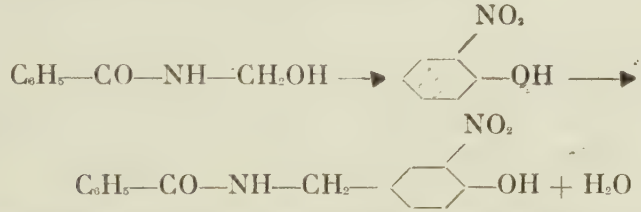
$$C_7H_7—SO_2—NH—CH_2—OR$$

mais, nous avons toujours eu simultanément réaction de coupure et condensation de la formaldéhyde soit avec l'alcool

soit avec la sulfamide libérée. Cette réaction est générale; elle s'applique en effet également à l'alcool méthylique; on peut se demander ce qui se passe si l'on remplace l'alcool par un phénol; ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

7° *Condensation du méthylol de la p-toluènesulfamide avec l'o-nitrophénol:*

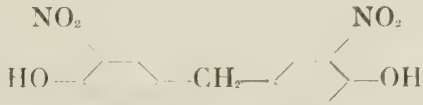
D'après Einhorn [17]) la méthylolbenzamide donne avec l'o-nitrophénol, en milieu sulfurique, un produit de condensation par élimination d'eau selon l'équation:



Il en est de même avec d'autres dérivés phénoliques ou même benzéniques, mais la réaction est généralement favorisée par la présence de groupes $-NO_2$ ou $-OH$ sur le noyau benzénique.

Nous avons donc cherché à faire réagir d'abord les nitrophénols sur la méthylol-p-toluènesulfamide. Nous avons opéré dans des conditions opératoires analogues à celles d'Einhorn, en milieu d'acide sulfurique concentré, à froid, suivi d'un coulage sur glace. Le précipité jaune ainsi obtenu est partiellement soluble dans l'alcool chaud.

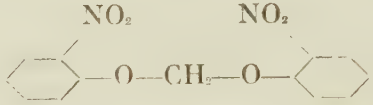
a) La fraction insoluble, assez forte, recristallisée dans le xylène, donne de belles aiguilles jaune brun du point de fusion net de 220°, ne contenant ni soufre ni azote. Ce produit n'est donc pas un dérivé de la méthylolsulfamide mais plutôt un produit de condensation de la formaldéhyde et du nitrophénol. Les dosages de l'azote du carbone et de l'hydrogène coïncident avec la formule d'un dioxy-dinitro-diphénylméthane, signalé dans la littérature [18]) de formule:



17) loc. cit.

18) Friedländer, D. R. P. v. Heyden tome 3 p. 76 et 77 (autre référence: Helvetica Chimica Acta vol. 14 (1931). Diesbach, Wagner, Stockalper.

Ce corps a été obtenu par action directe de la formaldéhyde sur l'o-nitrophénol en milieu d'acide sulfurique concentré et en refroidissant par la glace. D'après ce brevet, il fond à 200° à l'état brut, ou après purification à 220° et sans grande décomposition. Nous avons donc ici vraisemblablement identité. Pour vérifier, sur notre dérivé, la présence de deux —OH libres et la non-existence, toujours possible d'un pont d'oxygène:

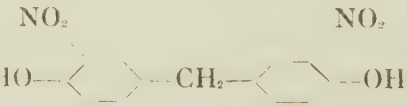


nous avons préparé le dérivé diacétylé, non encore signalé, de formule:

Nous avons ici pu constater que le dioxy-dinitro-diphénylméthane est très résistant à l'acétylation, aussi les méthodes habituelles ont-elles échouées.

On arrive cependant à l'acétyler en le dissolvant dans l'anhydride acétique bouillant, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis par chauffage au reflux jusqu'à obtention de solution parfaite, et par introduction de chlorure d'acétyle, en continuant à cohober pendant un certain temps, il cristallise alors par refroidissement le produit diacétylé en fines aiguilles jaune clair fondant à 185°.

Les dosages de l'azote et des groupements acétyls saponifiés par action prolongée de l'acide sulfurique, confirment sa structure. Par ailleurs le produit:



ayant les deux —OH libres donne facilement un sel de sodium ou d'ammonium coloré en orangé foncé, très soluble dans l'eau, tandis que le corps acétylé ne donne plus cette coloration, ce qui permet d'admettre que les hydrogènes des groupes —OH ont bien été substitués par des groupes acétylés. Pour éviter toute ambiguité, il nous a semblé intéressant de préparer le même dérivé diacétylé depuis le dioxy-dinitro-diphénylméthane préparé selon la méthode indiquée au brevet pré-

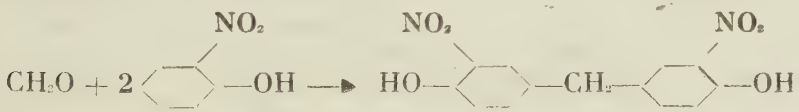
cédent et nous avons pu constater l'indentité des deux produits.

b) La solution alcoolique concentrée laisse déposer peu à peu des aiguilles du point de fusion 165° qui ne sont autres que le dimère F° 165°. En concentrant au bain-marie, nous obtenons finalement une huile qui se prend en masse par refroidissement, elle est formée d'un mélange de sulfamide libre et d'o-nitrophénol.

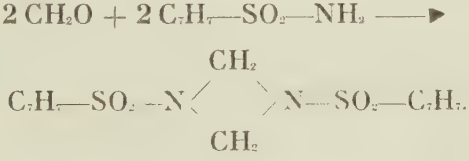
Ici encore la réaction est très complexe, puisque nous y trouvons superposé plusieurs réactions:

a) Scission de la méthylolsulfamide en sulfamide et formaldéhyde.

b) Condensation de la formaldéhyde libérée avec l'o-nitrophénol en donnant le 44' dioxy-33' dinitrodiphénylméthane



c) Condensation de la formaldéhyde et de la sulfamide:



Nous avons cherché à atténuer l'effet de décomposition provoqué par l'acide sulfurique en employant le même mode opératoire que Diesbach, Wagner et Stockalper [19]) qui ont condensé la diméthylolurée et l'o-nitrophénol en diluant l'acide sulfurique concentré, servant d'agent de condensation, par l'acide acétique glacial. D'autre part, au lieu de faire réagir la méthylolsulfamide, nous avons aussi cherché à la préparer à l'état naissant en engageant de la sulfamide et de la formaldéhyde en quantités équimoléculaires. Le mélange de formaldéhyde, d'o-nitrophénol et de sulfamide a donc été versé dans le mélange sulfurique-acétique à basse température. Peu à peu il s'est séparé un produit bien cristallisé qui n'est autre que l'anhydroformaldéhyde-p-toluènesulfamide dimère F° 165°, l'o-nitrophénol restant en totalité dans la

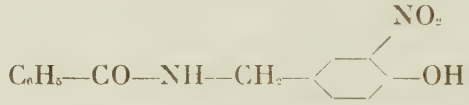
[19]) loc. cit.

solution acétique. Nous n'avons pas constaté la formation d'un produit de condensation entre méthylol et o-nitrophénol. En supprimant l'o-nitrophénol, nous avions là une méthode de choix pour préparer l'anhydro dérivé dimère avec d'excellents rendements.

8° *Condensation de la méthylol-p-toluènesulfamide avec le p-nitrophénol:*

En remplaçant dans la réaction précédente l'o-nitrophénol par le p-nitrophénol, nous avons en substance une évolution analogue du système. Cependant le p-nitrophénol entre plus difficilement en réaction et la majeure partie se retrouve inaltérée; d'autre part les quantités de dérivés diphénylméthanique résultant de la condensation de la formaldéhyde et de p-nitrophénol sont très faibles. L'anhydro-formaldéhyde-p-toluènesulfamide dimère F° 165° se forme comme dans le cas précédent mais en quantités inférieures.

En résumé alors que la méthylolbenzamide donne facilement et avec de bons rendements, avec les nitrophénols, des produits de condensation de forme

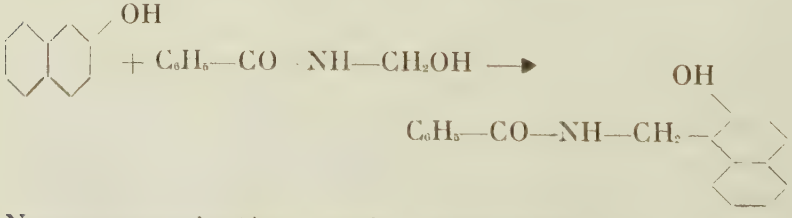


la méthylol-p-toluènesulfamide moins stable donne des réactions de coupure, comme dans le cas de la réaction avec les alcools.

9° *Condensation de la méthylol-p-toluènesulfamide avec le b. naphtol:*

Nous avons essayé aussi de condenser la méthylol-p-toluènesulfamide avec le b. naphtol.

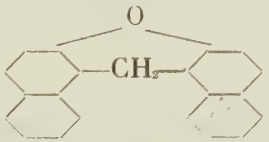
Einhorn, ayant fait réagir la méthylolbenzamide sur le b. naphtol, a observé la formation de produits de condensation selon l'équation:



Nous avons adopté un mode opératoire analogue au sien et avons effectué nos condensations en milieu acide, chlor-

hydrique ou sulfurique, en employant l'alcool comme solvant, et en chauffant au reflux.

Dans le cas de l'acide chlorhydrique nous avons obtenu ainsi, avec de mauvais rendements, un produit bien cristallisé ne renfermant plus ni soufre ni azote, fondant à 198° et dont les dosages de carbone et d'hydrogène correspondent à la formule d'un dinaphtoxanthène. Or, un produit de ce genre est signalé par Willy Wolff [20]) qui l'obtient par action de la formaldéhyde sur le b. naphtol en présence d'acide chlorhydrique. Ce corps possède la formule:



Dans la solution alcoolique restante d'une couleur rouge cerise, nous avons pu extraire, d'une part du b. naphtol non-transformé et d'autre part de la sulfamide et des traces de produits anhydrisés.

Dans le cas de l'acide sulfurique, nous avons cristallisation d'un produit identique au précédent, souillé d'anhydro-formaldéhyde-sulfamide dimère, que l'on peut facilement séparer par différence de solubilité dans l'alcool. Dans les eaux mères, nous trouvons, de plus, un produit qui après recristallisation dans le tétrachlorure de carbone puis le benzène se présente sous forme d'aiguilles blanches fondant à 191°, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'acétate d'éthyle, ne renfermant pas de soufre et pas d'azote. Un mélange de ce corps avec le précédent a donné un point de fusion de 151°. Nous avons donc ici deux produits de condensation entre le b. naphtol et la formaldéhyde.

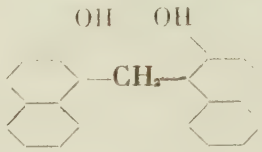
Or, d'après la littérature, on peut avoir différentes possibilités de réaction entre formaldéhyde et b. naphtol:

Si l'on fait réagir la formaldéhyde avec le b. naphtol en milieu acétique [21]), ou chlorhydrique [22]), ou en milieu aqueux avec de l'acétate de sodium [23]) ou en milieu alcalin par la soude caustique diluée [24]) ou encore par action de méthylal sur

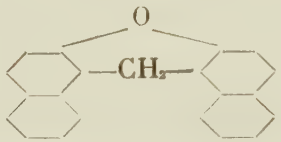
---

20) B. 26 p. 83.
21) Hosaeus B. 25 p. 3214.
22) Abel B. 25 p. 3478. Mohlau, Strobach B. 33 p. 805.
23) Friess Hubner B. 39 p. 439.
24) Manasse B. 27 p. 2412.

le b. naphtol en présence d'acide chlorhydrique [25]) on obtient du Bis-(2 oxynaphtyl I)-méthane de formule



Si l'on introduit dans une suspension d'une molécule de polyoxyméthylène qui renferme en plus deux molécules de b. naphtol de l'acide chlorhydrique, on obtient du dinaphtopyrane [26]) qui répond à la formule:



Ce dinaphtopyrane s'obtient aussi par ébullition de la solution acétique du dinaphtolméthane, en y faisant passer de l'acide chlorhydrique [27]), il donne, d'après cet auteur, une solution rouge sang avec l'acide chlorhydrique avec lequel il forme une combinaison plus soluble, peu stable. D'après Friess et Hubner [28]) on l'obtient également par dissolution dans l'acool du dinaphtolméthane et action de l'acide chlorhydrique; intermédiairement il se forme une masse rouge cerise qui paraît être un produit intermédiaire de la formation de dinaphtoxanthène, à caractère quinoïde.

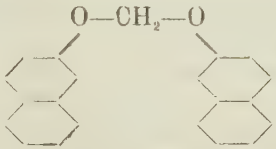
Le dinaphtolméthane se présenterait d'après ces travaux sous forme d'aiguilles brillantes, inodores, non entraînables par la vapeur d'eau, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu solubles dans le sulfure de carbone et la ligroine.

D'après ces données, nous avons pu constater que notre seconde substance est bien du dinaphtolméthane. Il possède en effet les solubilités et le point de fusion indiqués; on

---

25) Delephine: Annales de chimie 1901 p. 23.
26) Fosse: Bl. (3) 27 p. 510.
Claeson: A. 237 p. 265-270.
Willy Wolff: B. 26 p. 84.
27) Delephine: loc. cit.
28) Friess et Hubner: loc. cit.

pourrait toutefois se demander s'il ne répond pas à la formule d'une acétal:



Or, un corps de ce genre doit dégager de la formaldéhyde par cuisson avec des acides, ce qui n'a pas lieu; de même, il n'y a pas avec la phloroglucine acide ou la résorcine alcaline, les réactions caractéristiques du groupe: —O—CH_2—O—.

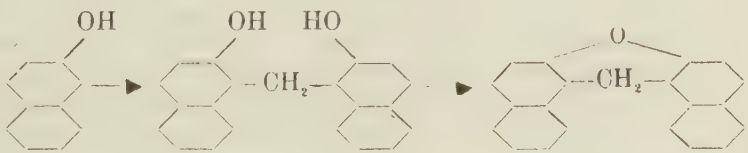
La présence d'un acétal serait déjà, par cela même, exclue. Pour trancher définitivement la question, nous avons essayé d'acétyler le produit en le chauffant au reflux au bain-marie avec du chlorure d'acétyle. Par refroidissement nous obtenons des aiguilles fondant à 214°, qui d'après la littérature, correspondent bien au produit acétylé du dinaphtol méthane. Il n'y a donc aucun doute à ce sujet. Ce corps est signalé par Hosaeus [29]) comme étant plus stable que le produit non acétylé et peu soluble dans l'acide acétique glacial d'où l'on peut facilement le recristalliser, ce qui est effectivement le cas.

En conclusion, nous pouvons donc dire que dans la condensation de la méthylolsulfamide avec le b. naphtol, nous n'avons pas observé la formation d'un produit de condensation analogue à ceux que donne la méthylolbenzamide, mais des produits résultant de la réaction des produits de décomposition de la méthylolsulfamide et du b. naphtol. D'après Möhlau [30]) la condensation se fait en position I (par rapport à OH). Nous avons donc les réactions:

(9) $C_7H_7—SO_2—NH—CH_2OH \longrightarrow C_7H_7—SO_2—NH_2 + CH_2O$

(b) $2\,C_7H_7—SO_2—NH_2 + 2\,CH_2O \longrightarrow$

$$C_7H_7—SO_2—N\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}N—SO_2—C_7H_7$$

(c) $CH_2O + 2$ 

[29]) B. 25 p. 3213.

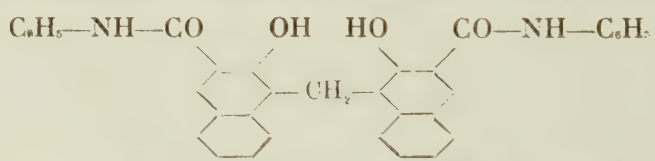
[30]) B. 33 p. 804.

Condensation de la méthylol-p-toluènesulfamide avec le naphtol AS ou anilide de l'acide b. oxy-naphtoique.

Nous avons opéré dans un premier essai, par analogie avec le b. naphtol, en milieu chlorhydrique et alcoolique, en chauffant au reflux la méthylol-sulfamide avec le naphtol AS; dans ces conditions le naphtol AS reste inattaqué et se retrouve à côté de sulfamide, sans aucune trace de produit de condensation.

Par contre, si l'on travaille en milieu pyridique, on aboutit à un produit floconneux jaunâtre, dont la purification ne peut se faire que par dissolution dans la soude caustique à 30% et reprécipitation par l'acide sulfurique à 10%; il se forme alors une masse poudreuse légèrement jaune et il reste une partie insoluble dans la soude. L'extraction à la soude caustique est répétée à trois reprises. Le produit ne renfermant pas de soufre, il faut admettre qu'il s'agit là encore d'un produit de condensation entre naphtol AS et formaldéhyde. Or, de tels corps sont signalés par K. Brass & P. Sommer [31]). Ces auteurs ont fait réagir la formaldéhyde en milieu alcalin ou acide sur le naphtol AS.

En milieu alcalin à froid ils obtiennent par relargage un dérivé disodé qui, purifié par dissolution dans la soude diluée et précipitation par l'acide sulfurique dilué, conduit, après recristallisation dans la pyridine, à l'anilide de l'acide méthylène b. naphtoique fondant à 263° qui répond à la formule:



Par analogie avec des travaux de Scheibler & Claisen [32]) qui ont fait réagir la benzaldéhyde et le b. naphtol Brass et Sommer supposent que la formation de l'anilide de l'acide méthylène-b-dioxynaphtoïque passe par un stade intermédiaire acétalique. Ce corps est signalé par ces auteurs comme étant jaune clair et ayant les propriétés suivantes:

Par coupure réductrice, il fournit l'acide I méthyl-2 oxy-3 naphtoïque de couleur jaune verdâtre; il donne à chaud avec l'acide sulfurique une coloration rouge carmin caractéristique. Par acétylation il fournit un produit diacétylé fondant à 252°.

---

31) B. 1928 p. 998.

32) B. 19 p. 3316.

tandis que celui du naphtol AS fond à 160°; il y a donc deux —OH libres; il copule avec les sels de diazonium en donnant des colorants qui sont identiques à ceux obtenus en l'absence du pont —CH_2—, ce qui est analogue à la diazotation du b. dinaphtolméthane de Möhlau et Strohbach [33]).

En milieu acide, la réaction est plus compliquée; il se forme, à côté du corps précédent, un second produit insoluble dans les alcalis, ne se laissant pas acétyler, sans point de fusion, de couleur brunâtre et ne donnant pas de coloration rouge avec l'acide sulfurique. Ce corps n'a pu être identifié par Brass et Sommer.

Le produit obtenu par action de la méthylolsulfamide sur le naphtol AS possède effectivement les mêmes propriétés que l'anilide de l'acide méthylène b. oxynaphtoïque de Brass et Sommer. Traité par de l'acide sulfurique concentré, il donne la coloration rouge caractéristique; il est facilement soluble dans les alcalis avec coloration jaune, le point de fusion est voisin de 260° avec décomposition. D'autre part le produit insoluble dans les alcalis paraît correspondre également au produit signalé par ces auteurs en ce qu'il se décompose mais n'a pas de point de fusion net et qu'il est impossible de le faire cristalliser. Nous avons donc un processus réactionnel analogue à celui de la condensation avec le b. naphtol.

1° décomposition en sulfamide et formaldéhyde du méthylol;

2° condensation entre formaldéhyde et naphtol AS.

10° *Condensation de la méthylol-p-toluènesulfamide avec la diéthylamine et la pipéridine:*

Einhorn a trouvé que la méthylolbenzamide se combine aux amines secondaires, telles que la diéthylamine et la pipéridine, sans autre agent de condensation, en donnant des dérivés de la méthylène-diamine, qui peuvent se préparer aussi, dans la plupart des cas, directement à partir de l'amide, de la formaldéhyde et de la base secondaire:

$$C_6H_5-CO-NH-CH_2OH + H-N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} \longrightarrow$$

$$C_6H_5-CO-NH-CH_2-N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} + H_2O$$

33) B. 33 p. 805.

ou $C_6H_5—CO—NH_2 + HO—CH_2—OH + HN\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} \longrightarrow$

$$C_6H_5—CO—NH—CH_2—N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} + 2\,H_2O$$

En appliquant le même mode opératoire, nous avons abouti, dans tous les essais, soit directement à partir de p-toluènesulfamide, de formol et de diéthylamine, soit à partir de méthylolsulfamide et de diéthylamine, à des masses résineuses fondant après durcissement vers 90°, d'où nous avons pu tirer un corps fondant à 137°, la sulfamide régénérée. Malgré tous nos efforts, et bien qu'il y ait eu apparemment réaction, il ne nous a pas été possible de retrouver un produit de condensation bien défini.

Avec la pipéridine, les constatations ont été extactement les mêmes qu'avec la diéthylamine.

11° *Benzoylation de la p-toluène-méthylol-sulfamide:*

En effectuant cette benzoylation d'après Schotten-Baumann, nous pouvions nous attendre à avoir benzoylation à l'azote ou à l'oxygène du —CH_2OH, ou aux deux places simultanément.

En effectuant cette opération en milieu de soude caustique aqueuse, nous n'avons obtenu que de l'acide benzoïque et de la sulfamide.

Par contre en milieu de pyridine, à la température du bain-marie, il y a de suite une réaction assez vive, caractérisée par un fort brunissement. Après dilution par l'eau acidulée, éliminant la pyridine, et extraction à l'éther, on peut isoler un produit benzoylé fondant brut à 143° et assez difficile à purifier plus avant; par recristallisation il remonte à 151°.

La substance ainsi obtenue ne dégage pas de formaldéhyde par cuisson aux acides dilués; d'autre part son point de fusion est le même que celui de la benzoyl-p-toluènesulfamide. En mélange avec cette dernière, le point de fusion se maintient à 151° et par conséquent le produit obtenu n'est que de la benzoyl-p-toluènesulfamide F° 151°.

En faisant un essai de benzoylation sur la diméthylol-p-toluènesulfamide instable, obtenue intermédiairement dans la préparation de la p-toluène-méthylol-sulfamide, nous avons obtenu en milieu de pyridine un dérivé monobenzoylé qui, après purification, se présente en belles paillettes blanches

fondant à 151° et est identique au dérivé benzoylé précédent et à la benzoyl-p-toluènesulfamide.

12° *Oxydation de la méthylol-p-toluènesulfamide:*

Einhorn est arrivé dans le cas de la méthylolbenzamide à préparer par oxydation l'aldéhyde correspondante, selon l'équation:

$$C_6H_5—CO—NH—CH_2OH \xrightarrow{O} C_6H_5CO—NH—CHO$$

mais il constate simultanément la formation de benzamide, qu'il suppose devoir se former par une oxydation plus poussée et décomposition de l'acide obtenu:

$$C_6H_5—CO—NH—CHO \xrightarrow{O} C_6H_5—CO—NH—COOH \longrightarrow CO_2 + C_6H_5—CO—NH_2$$

Nous avons effectué tout d'abord l'oxydation de la p-toluène-méthylol-sulfamide par l'acide chromique en observant les indications données par Einhorn à température ordinaire et acide chromique dilué; dans ces conditions nous n'observons aucune élévation de température, ni de réaction. En amorçant au bain-marie, nous aboutissons à un produit fondant à 152° qui semble être la méthylène-di-p-toluènesulfamide. A température d'ébullition nous rencontrons l'anhydro-formaldéhyde sulfamide dimère et c'est cette réaction ainsi que la décomposition en formaldéhyde et sulfamide qui prédomine. En opérant avec l'acide chromique anhydre et de l'acide sulfurique concentré nous avons eu une réaction très forte et brutale, mais il ne nous a pas été possible d'en isoler des produits d'oxydation; nous aboutissons uniquement à la sulfamide. Nous pourrions supposer que, par analogie avec la benzamide méthylolée, la réaction a lieu, mais que le produit formylé intermédiaire s'est réoxydé et décarboxylé.

$$C_7H_7—SO_2—NH—CH_2OH \xrightarrow{O} C_7H_7—SO_2—NH—CHO$$

$$C_7H_7—SO_2—NH—COOH \longrightarrow C_7H_7—SO_2—NH_2 + CO_2$$

Il est plus simple d'admettre que la sulfamide provient de l'oxydation ou de la décomposition des produits intermédiairement formés.

Des réactions principales dans lesquelles nous avons cherché à l'engager, nous pouvons conclure que la méthylol-p-toluènesulfamide est une substance peu stable ayant une tendance marquée d'une part à la décomposition en formaldéhyde et sulfamide et d'autre part à l'anhydrisation.

Dès que nous essayons de la faire réagir en milieu déshydratant: acide sulfurique concentré, chlorure de zinc, chlorure ferrique, nous obtenons des produits anhydrisés, il se forme toujours le dimère F° 165° qui ne semble plus entrer en réaction avec les réactifs en présence.

Nous avons donc là une différence très marquée avec la méthylolbenzamide et ses homologues, pour lesquels les produits d'anhydrisation ne sont pas signalés, mais qui, par contre, donnent, avec de bons rendements, des produits de condensation, avec les amines primaires ou secondaires, et avec les noyaux aromatiques.

B. — Anhydroformaldéhyde p-toluènesulfamide dimère ou di p-toluènesulfonyldiméthylène diimide F° 165°.

Ce corps s'est montré de façon générale assez peu réactif.

I. Action de l'eau:

Sous l'action prolongée de l'eau, au cohobage, l'anhydroformaldéhydesulfamide ne perd que partiellement sa formaldéhyde en régénérant la sulfamide. Cette scission ne peut pas servir au dosage de la formaldéhyde ni à l'identification de la substance.

II. Action des acides:

L'acide chlorhydrique concentré en tube scellé à 200-250° est nécessaire pour libérer la formaldéhyde; à pression ordinaire, la scission s'arrête à environ 75 %. Avec l'acide sulfurique 50 % on peut arriver à une scission totale après 18 heures de cohobage à l'ébullition. Avec H_2SO_4 concentré, il donne une coloration rouge brun suivie de carbonisation.

L'acide acétique glacial permet de recristalliser le produit avec perte; par cuisson prolongée nous aboutissons à la sulfamide monoacétylée.

III. Action des alcalis:

L'anhydroformaldéhyde dimère est insoluble dans les alcalis. Ce n'est que par une action bien prolongée à chaud que l'on observe un début d'altération du produit, conduisant sans doute à la formation de sulfamide sodée, la potasse caustique se comporte de même.

IV. Action de la chaleur:

Vis-à-vis de la chaleur l'anhydro dérivé dimère est assez stable. Le dégagement de formaldéhyde est très peu perceptible, la fusion et le charbonnement interviennent avant qu'il ne soit très marqué.

V. Réaction de détection de la formaldéhyde:

Nous n'observons de réactions aux réactifs de la formaldéhyde cités pour la méthylolsulfamide qu'après cohobage prolongé aux acides chlorhydrique ou sulfurique.

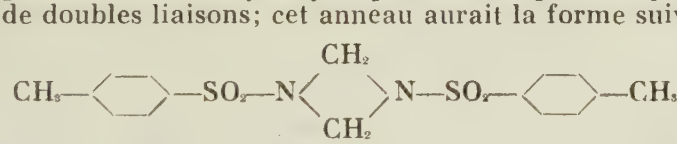
VI. Action de l'acide cyanhydrique naissant et essais d'hydrogénation:

Ces essais ne nous ont donné que des résultats négatifs.

Les propriétés du dérivé dimère correspondent à la formule:

$$(C_7H_7—SO_2—N = CH_2)_2.$$

Nous pouvons représenter la liaison de ces deux molécules de deux façons différentes. On peut admettre l'existence d'un anneau hétrocyclique à 4 mailles, qui correspondraient bien au fait que notre substance, étant insoluble dans les alcalis, ne possède plus d'hydrogène à l'azote, et que ne réagissant pas avec l'acide cyanhydrique, elle ne possède pas non plus de doubles liaisons; cet anneau aurait la forme suivante:



Toutefois, le dimère est plus stable que le trimère, et on s'explique mal la grande stabilité d'un cycle à 4 mailles, vis-à-vis du cycle à 6 mailles, de structure analogue, moins stable que lui.

D'autre part, on peut songer à la formule:

$$C_7H_7—SO_2—NH—CH_2—CH = N—SO_2—C_7H_7$$

par analogie avec la formule admise pour la base de Schiff dimère:

$$(C_6H_5—N = CH—CH_3),$$

mais cette formule comporte précisément un hydrogène à l'azote et une double liaison, que nous n'avons pu mettre en évidence; par ailleurs elle permettrait aussi de prévoir deux isomères syn et anti, effectivement existant pour la base de Schiff [34]).

$$C_6H_5—NH—C(CH_3)H—CH_2—CH \quad C_6H_5—NH—CH(CH_3)—CH_2—CH$$
$$\qquad\qquad\qquad

La réaction, qui met le mieux en évidence la formation d'un cycle à 4 mailles est la condensation en milieu acide de la formaldéhyde avec la di-p-toluènesulfonyle méthylènediamine qui nous conduit facilement au dérivé dimère. Cette condensation ne peut effectivement se produire que sur les 2 hydrogènes libres aux 2 atomes d'azote des groupes sulfamidés; ceci à son tour est justifié par l'obtention d'une méthylène N méthyl (ou phényl) diamine di-p-toluène sulfonylée à partir de N méthyl (ou phényl) p-toluènesulfamide.

C. Anhydroformaldéhyde p-toluènesulfamide trimère F° 236°.

I. Action de l'eau:

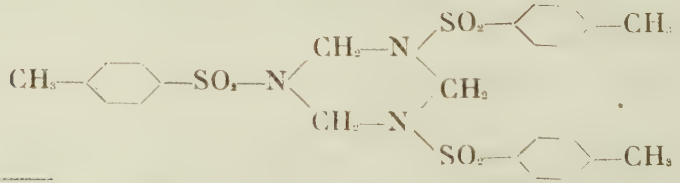
L'eau à froid ou à chaud est sans action sur le trimère.

II. Action des acides:

Une cuisson prolongée avec les acides dilués (acide sulfurique à 50 %) provoque le départ de la formaldéhyde; cette coupure n'est cependant pas quantitative. Il faut pour provoquer une scission totale employer l'acide chlorhydrique en tube scellé à 200-250° pendant 12-15 heures, dans ces conditions la formaldéhyde libérée, peut facilement être dosée à l'iode. La coupure a lieu avec formation de sulfamide et de produits de décomposition de cette dernière. Ceci est en accord avec les observations de Beyhurst [35]) qui a observé la coupure des sulfamides par les acides en tube scellé. La recristallisation du trimère dans l'acide acétique glacial peut s'effectuer comme dans les cas précédents, mais avec de fortes pertes dues à une scission et à la formation de produits monoacétylés de la sulfamide.

A cette occasion nous avons réalisé, directement à partir de la sulfamide, la préparation du dérivé monoacétylé qui a été, au cours de notre travail, décrit dans la litérature [36]).

En conclusion, le mode de formation du trimère par sulfonylation de l'hexaméthylène tétramine et ses principales réactions cadrent avec la possibilité de représenter ce corps par la formule d'une 1.3.5 tri-p-toluènesulfonyltriméthylènetriamine ou 1.3.5. tri-p-toluènesulfonyl 1.3.5. hexahydrotriazine.



35) Beyhurst: B. IX p.

36) W. Hoch, IG-Farben Frankfurt a/M. C. 1929.

D. Di-p-toluènesulfonylméthylènediamine ou méthylènediamine di-p-toluènesulfonylée F° 154°.

1. Action de l'eau et des acides:

Par cohobage prolongé d'une suspension du produit dans l'eau, nous avons mise en liberté de formaldéhyde et la scission est complète si nous employons de l'acide sulfurique à 50 % en chauffant au reflux pendant 4 heures. L'acide sulfurique concentré donne d'abord une coloration rouge violacé puis charbonnement.

2. Action des alcalis:

La méthylènediamine di-p-toluène sulfonylée est très facilement soluble dans les alcalis à froid, si la soude caustique est assez concentrée il précipite peu de temps après la dissolution des paillettes de dérivé sodé, souillées de sulfamide sodée ou de soude caustique, la teneur en formaldéhyde de ce produit étant généralement légèrement inférieure à la théorie.

3. Action du sodium métallique:

Une suspension du produit dans le toluène, chauffée au reflux en présence de sodium, donne rapidement naissance à une masse cristallisée en petites paillettes nacrées hygroscopiques assez difficiles à isoler à l'état pur. Ces paillettes sont légèrement solubles dans l'alcool et le toluène et sont constituées par le dérivé sodé de la méthylènediamine-disulfonylée. Ce produit s'obtient encore par action de méthylate de sodium sur la méthylène-diamine-disulfonylée.

4. Action de la formaldéhyde:

Cette condensation se fait aisément en milieu d'alcool et en présence d'acide sulfurique et l'on obtient comme nous l'avons signalé ci-dessus de l'anhydro dérivé dimère.

Les autres réactions qui nous ont paru à même de nous renseigner sur la structure de la méthylène-di-p-toluènesulfamide en dehors de l'analyse, sont celles de substitution de l'hydrogène restant à l'azote.

Si nous considérons la formule de ce corps:

$$C_7H_7SO_2—NH—CH_2—NH—SO_2C_7H_7.$$

Nous voyons que par benzoylation, soit du produit lui-même soit de son dérivé sodé, nous devrions aboutir à une substance N-dibenzoyl-méthylènediamine-disulfonylée de formule:

$$C_7H_7SO_2—N(CO—C_6H_5)—CH_2—N(CO—C_6H_5)—SO_2C_7H_7.$$

Benzoylation:

Nous constatons que la benzoylation de la méthylène-di-p-toluènesulfamide n'est pas chose facile. Nous obtenons en majeure partie la benzoyl-p-toluènesulfamide et de l'acide benzoïque, et ce n'est que dans une réaction très énergique qu'apparaissent des produits insolubles dans les alcalis, ayant donc les deux atomes d'hydrogène à l'azote substitués. Ces produits ne sont autre chose que l'anhydro-p-toluènesulfamide dimère F° 165°. Pour éviter la formation éventuelle d'acide chlorhydrique, nous avons employé le dérivé disodé de la méthylène-di-p-toluènesulfamide et nous avons obtenu comme produit final l'anhydroformaldéhyde-p-toluènesulfamide dimère F° 165°.

La N-dibenzoyl-méthylènediamine-disulfonylée doit pouvoir être obtenue aussi par d'autres voies.

a) par sulfonylation de la méthylènedibenzamide

$$C_6H_5CO—NH—CH_2—NH—COC_6H_5 + 2C_7H_7SO_2—Cl =$$
$$(C_7H_7SO_2—N(COC_6H_5)]_2CH_2 + 2HCl$$

Pour sulfonyler la méthylènedibenzamide, nous avons employé pour plus de commodité le benzènesulfochlorure, mais dans ce cas aucune réaction n'est intervenue.

b) par action de la formaldéhyde sur la benzoyl-p-toluènesulfamide d'après l'équation:

$$2C_7H_7SO_2—NH(CO—C_6H_5) +$$
$$CH_2O = [(C_7H_7SO_2—N(CO—C_6H_5)]_2CH_2 + H_2O.$$

(Une autre possibilité aurait été ici la formation d'une méthylol-p-toluènesulfamide benzoylée:

$$C_7H_7SO_2—NH(CO—C_6H_5) +$$
$$CH_2O = C_7H_7SO_2—N(CO—C_6H_5)—CH_2OH)$$

En présence d'acide sulfurique servant d'agent de condensation, cette réaction a conduit uniquement à la formation de dimère.

c) par sulfonylation de la méthylolbenzamide, celle-ci perdant facilement, d'après Einhorn, une molécule d'eau et une molécule de formaldéhyde en donnant la méthylènedibenzamide.

Nous avons fait réagir le benzènesulfochlorure sur la méthylolbenzamide. Dans ce cas le benzènesulfochlorure agit comme anhydrisant sur la méthylolbenzamide donnant une méthylol-méthylènedibenzamide selon l'équation:

$$2\,C_6H_5CO{-}NH{-}CH_2OH \longrightarrow C_6H_5CO{-}N(CH_2){-}CH_2OH$$
$$C_6H_5{-}CO{-}NH$$

Ce produit est identique à celui de Einhorn [37]) qui l'a obtenu entre autre en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur la méthylolbenzamide.

Cette réaction nous a donné l'idée de condenser la benzamide et la p. toluènesulfamide en quantités équimoléculaires avec la formaldéhyde. Nous obtenons alors au lieu des produits mixtes existant pour les amides (par ex. la méthylènesallicyl-benzamide) uniquement la méthylène-di-p-toluènesulfamide F° 154. La p-toluènesulfamide réagirait donc plus rapidement que la benzamide.

En faisant les mèmes réactions avec le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique ou, en y engageant les produits acétylés de la sulfamide, les résultats sont identiques. En définitive, nous n'avons jamais isolé une méthylène-di-p-toluènesulfamide-di-benzoylée ou diacétylée.

En résumé, nous avons les réactions importantes suivantes:

1. $C_7H_7{-}SO_2{-}NH$ $\diagdown$ CH_2 $\diagup$ $C_7H_7{-}SO_2{-}NH$ $+ CH_2O -$ $C_7H_7{-}SO_2{-}N(CH_2)N{-}SO_2C_7H_7$

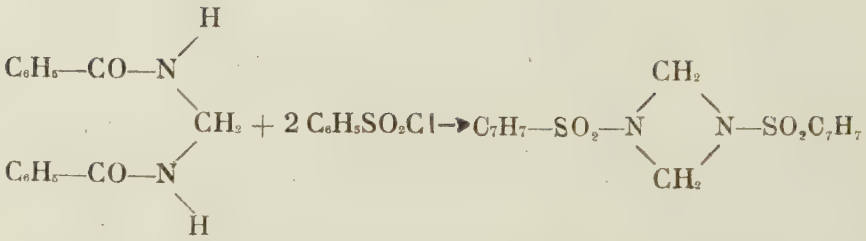
2. $C_7H_7{-}SO_2{-}NH$ $\diagdown$ CH_2 $\diagup$ $C_7H_7{-}SO_2{-}NH$ $+ 2\,C_6H_5COCl$ id.

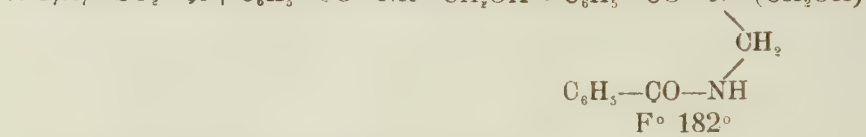
3. $C_7H_7{-}SO_2{-}N(Na)$ $\diagdown$ CH_2 $\diagup$ $C_7H_7{-}SO_2{-}N(Na)$ $+ 2\,C_6H_5COCl$ id.

4. $C_7H_7{-}SO_2NH{-}COC_6H_5 + CH_2O + H_2SO_4$ id.

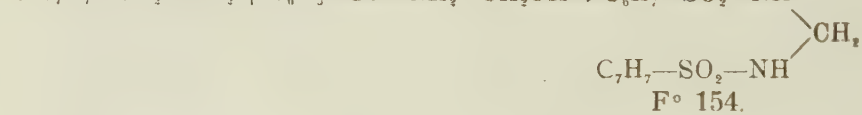
5. $C_7H_7{-}SO_2{-}N(H){-}COCH_3 + CH_2O + H_2SO_4$ id.

37) loc. cit.

6. 

7. 

F° 182°

8. 

F° 154.

Chapitre III.

Dérivés formaldéhydés des p-toluènesulfamides N substituées, et d'autres arylsulfamides substituées dans le noyau.

Nous examinerons dans ce chapitre, dans une première partie, les dérivés N substitués de la p-toluènesulfamide. Il était intéressant, ensuite, de poursuivre ce travail en l'appliquant aux homologues et isomères de la p-toluènesulfamide (benzène- et o-toluènesulfamide) et aux dérivés substitués dans le noyau. En raison de la grande complexité des réactions de formation de ces dérivés formolés, nous n'avons malheureusement pas pu approfondir, autant que nous l'aurions voulu, ces divers points. Nous résumons néanmoins dans les 2e et 3e parties les résultats acquis à titre de directives pour l'avenir, mais nous nous réservons d'en poursuivre et d'en modifier les conclusions.

Première Partie.

P-toluènesulfamides N substituées.

D'après les travaux de Einhorn les dérivés correspondants de la benzamide N substituée du type:

$$C_6H_5—CO—N\begin{matrix}R\\ \diagdown\\ \diagup\\ CH_2OH\end{matrix}$$

n'ont pas pu être isolés. Nous basant sur la règle de Hinsberg disant que les deux hydrogènes à l'azote d'une sulfamide sont substituables, nous avons espéré obtenir des dérivés du type général:

$$C_7H_7—SO_2—N\begin{matrix}R\\ \diagdown\\ \diagup\\ CH_2OH\end{matrix}$$

Pour les étudier, nous avons pris comme base de nos recherches la p-toluènesulfamide N méthylée, préparée par

action directe de la monométhylamine sur le p-toluènesulfochlorure. La réaction très vive nous fournit de suite de la N-méthylsulfamide fondant à 73° de formule:

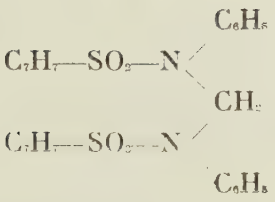
$$C_7H_7-SO_2-NH-CH_3$$

En faisant réagir la formaldéhyde, molécule à molécule, sur cette N-méthyl-p-toluènesulfamide en milieu alcalin, méthode qui dans le cas de la p-toluènesulfamide s'est montrée être la meilleure, nous n'avons qu'une réaction insignifiante; la sulfamide est régénérée en majeure partie. Le milieu chlorhydrique s'est montré beaucoup plus favorable à la condensation. A la température du bain-marie il se forme en ce milieu une huile très fluide facilement soluble dans l'éther; par concentration de cet éther, il cristallise de fines aiguilles qui, après recristallisation, fondent à 108°. Ce corps est très soluble dans l'éther; chauffé avec de l'eau, il ne dégage que très peu de formaldéhyde et très lentement. Chauffé avec l'acide sulfurique à 50 % ou plus concentré, il dégage presqu'instantanément la totalité de sa formaldéhyde dont la quantité correspond à un dérivé du type méthylénique. Le dosage d'azote confirme le fait. Par ailleurs le produit ne se laisse pas benzoyler; par conséquent les deux atomes d'hydrogène à l'azote sont bien substitués. Le produit est insoluble dans la soude. Il correspond donc bien à la formule:

$$C_7H_7-SO_2-N(CH_3)-CH_2-N(CH_3)-SO_2-C_7H_7$$

Nous avons de même soumis la N phényl-p-toluènesulfamide à l'action de la formaldéhyde.

En milieu alcalin ou neutre, la N phényl-p-toluènesulfamide n'entre pas en réaction. Ce n'est qu'en milieu fortement chlorhydrique qu'elle donne lieu à la formation de produits de réaction huileux, également solubles dans l'éther, d'où il recristallise un produit blanc formé d'aiguilles très petites fondant à 210°. Ce produit dégage par action d'acide sulfurique à 50 % la formaldéhyde. D'après sa teneur en azote, nous voyons que là encore nous avons affaire à une méthylène diamine substituée de formule:



P-toluènesulfamides N phénylées diverses.

Nous avons enfin examiné dans quelques cas l'influence d'un substituant placé sur le noyau benzénique de la p-toluènesulfamide N phénylée.

Nous avons tout d'abord soumis la p-toluènesulfonyl-p-nitraniline à l'action de la formaldéhyde et constaté que ni en milieu alcalin ni en milieu acide nous n'avions de réaction donnant les produits attendus. Il se forme tout au plus une solution solide du produit de départ dans la formaldéhyde, de laquelle on peut reprécipiter celui-ci, par addition d'acide sulfurique concentré ou d'autres solvants tels que l'éther. Nous avons pensé attribuer cet insuccès à une influence du groupe NO_2 en para; nous avons alors soumis la p-toluènesulfonyl-m-nitraniline au même traitement, mais obtenu exactement le même résultat, c'est-à-dire que ni en milieu alcalin, ni en milieu acide nous n'avons eu condensation avec la formaldéhyde. Comme par ailleurs nous n'avons pas non plus observé de réaction avec le dérivé ortho correspondant, ni avec les p-toluènesulfonyl-o-toluidine et p-toluènesulfonyl-m-xylidines, nous pensons que la réactivité du groupe NH est fortement abaissée par la présence d'un ou de deux substituants sur le noyau benzénique, quelle qu'en soit la position.

II. PARTIE.

A. *Dérivés formaldéhydés de la benzènesulfamide.*

D'après les travaux qui ont été signalés à la partie historique du présent travail, il ressort que la benzènesulfamide donne avec la formaldéhyde une méthylolbenzènesulfamide fondant à 125°, un dimère fondant à 132° et un trimère fondant à 217°, ces deux derniers produits étant signalés par Magnus-Lévy. Nous avons effectué les essais suivants:

I. En milieu acide:

Nous avons tout d'abord répété le processus de Magnus-Lévy et avons obtenu les deux produits signalés par l'auteur.

Le trimère a été retrouvé par nous avec un point de fusion de 226° lorsqu'il est tout à fait pur; il se présente en belles paillettes comme le dérivé para-toluénique correspondant. Par analogie avec ce dernier, nous avons essayé de vérifier sa formation en sulfonylant l'hexaméthylènetétramine par le benzènesulfochlorure, en milieu alcalin. Ceci nous a conduits sans dificulté au trimère benzénique. Cette condensation entre benzènesulfochlorure et hexaméthylènetétramine effectuée dans d'autres conditions donne dans certains cas une combinaison moléculaire entre les deux produits.

Le dimère s'obtient facilement selon les indications de l'auteur, à condition que la sulfamide soit tout à fait pure au départ. On obtient alors effectivement un produit fondant à 132° insoluble dans les alcalis. En faisant par cryoscopie dans le camphre, d'après Rast, la détermination du poids moléculaire, nous confirmons également la formule double.

II. En milieu alcalin:

Nous avons repris, tout d'abord, le mode opératoire indiqué au brevet de v. Heyden [38]) consistant à engager la formaldéhyde à 0,5% et à opérer à de grandes dilutions. Dans ces conditions nous avons effectivement obtenu un produit brut fondant à 125° comme l'indique le brevet. Soumis à des

[38]) loc. cit.

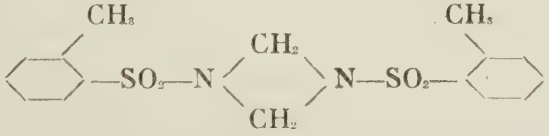
cristallations répétées dans le benzène puis l'alcool méthylique, le point de fusion remonte à 134°. Ce produit étant facilement soluble dans les alcalis est différent du dimère obtenu par Magnus-Lévy. Son analyse correspond à la dibenzènesulfonyle-méthylène-diamine et non à la méthylolbenzènesulfamide.

En effectuant la condensation en milieu alcalin concentré, la marche de la réaction est la même, le produit brut fond dans ce cas à environ 90° et par recristallisation il remonte à 133-134° sans décomposition. La dibenzènesulfonyle-méthylène-diamine réagit comme la di-p-toluènesulfonyle-méthylène-diamine avec le sodium, la soude caustique concentrée ou le méthylate de sodium en donnant un dérivé sodé souvent souillé de sulfamide sodée.

B. *Dérivés formaldéhydés de l'o-toluènesulfamide.*

I. Condensation en milieu acide:

D'après l'expérience acquise pour les dérivés formaldéhydés de la benzènesulfamide et de la p-toluènesulfamide il a été facile de préparer, par analogie, les dérivés de l'o-toluène-sulfamide. Cependant la réaction n'est pas moins complexe. C'est ainsi qu'en opérant directement avec la formaldéhyde du commerce à 40% (légèrement acide) et en ajoutant aucun autre agent de condensation, la réaction nous a donné de suite une masse huileuse très fluide qui par extraction à l'aide de diférents solvants nous permet d'isoler un produit peu soluble et pur fondant à 166°. Les dosages de soufre et d'azote ont montré que ce produit est l'anhydroformaldéhyde-o-toluènesulfamide, et, d'après ses propriétés, semblables à celles du dimère-p-toluénique, nous pouvons admettre pour ce corps la formule:



Ce corps se forme donc avec de grandes facilités. En répétant sur l'o-toluènesulfamide le mode opératoire de Magnus-Lévy, nous avons obtenu une masse huileuse d'où nous pouvons extraire par traitement à la soude puis à l'alcool un produit insoluble dans ce solvant et un produit facilement soluble. Le produit insoluble recristallisé dans l'acide acétique glacial se présente sous forme d'aiguilles fines feutrées du point de fusion 222°. Ce produit correspond d'après

le dosage de l'hydrogène et du carbone à une anhydroformaldéhyde-o-toluènesulfamide. C'est sans doute le trimère.

Dans la solution alcoolique restante on peut isoler par concentration un produit fondant à 166° identique un précédent qui correspond d'après l'analyse et la grandeur moléculaire déterminée par cryoscopie dans le camphre selon Rast à l'anhydrodérivé dimère.

II. En milieu alcalin:

Le brevet Heyden ne signalant pas de produit de condensation entre formaldéhyde et o-toluènesulfamide obtenu en milieu alcalin très dilué, nous avons appliqué à cette dernière le mode opératoire qui est décrit à ce brevet. Dans ces conditions nous avons toujours reobtenu le produit de départ mais pas de produit de condensation.

En milieu alcalin concentré en employant des quantités équimoléculaires de formaldéhyde et d'o-toluènesulfamide et 1/100 de mol. de carbonate de potassium comme agent de condensation, aucune réaction n'a lieu, le produit final est une huile d'où nous n'extrayons que de l'o-toluènesulfamide. En doublant les quantités d'agents de condensation et en maintenant à température élevée pendant un temps plus long, nous avons obtenu finalement un produit facilement soluble dans les alcalis et correspondant d'après son analyse à une di-o-toluènesulfonyle-méthylène-diamine fondant à 162°. Cette substance traitée par la soude caustique concentrée se transforme en un mélange de sulfamide sodé et de di-o-toluènesulfonyle-méthylène-diamine disodée. Nous constatons donc une moindre réactivité de l'o-toluènesulfamide vis-à-vis de la formaldéhyde comparativement à la para-toluène-sulfamide et à la benzènesulfamide.

C. *Dérivés formaldéhydés de la β-naphtalènesulfamide.*

I. En milieu acide:

En appliquant le mode opératoire de Magnus-Lévy à la β-naphtalènesulfamide, nous avons obtenu un produit formaldéhydé insoluble dans les alcalis, en belles paillettes qui peu à peu s'effleurissent à l'air et ressemblent aux anhydrodérivés trimères benzéniques et p-toluéniques. D'après son analyse il renfermerait une molécule d'eau de cristallisation. Cette substance se décompose avant de fondre, vers 250°. En la comparant au dérivé benzénique, nous pouvons admettre que nous avons affaire au dérivé trimère $(C_{10}H_7SO_2N = CH_2)_3$, H_2O.

II. En milieu alcalin:

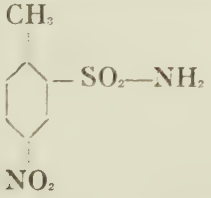
La β-naphtalènesulfamide n'entre pas en réaction en milieu alcalin avec la formaldéhyde. Dans aucun cas nous n'avons réussi à isoler des produits formaldéhydés en ce milieu.

III. PARTIE.

Dérivés substitués sur le noyau benzénique.

1° Dérivés nitrés:

Les dérivés nitrés de la p-toluènesulfamide étant moins facilement accessibles que ceux de l'o-toluènesulfamide, nous avons opéré sur l'o-toluènesulfamide p-nitrée



préparée d'après Ullmann et Lehner [39]).

Par action de la formaldéhyde en milieu alcalin, soit avec la formaldéhyde à 0,5% ou plus concentrée et à la température du bain-marie, nous avons pu isoler de très petites quantités de produits formaldéhydés fondant à 176° et formés d'aiguilles très petites. La solution ayant pris une couleur orangée très foncée, nous avons supposé avoir des produits de décomposition stilbéniques analogues aux colorants mikado. En milieu neutre, la sulfamide nitrée n'entre pas en réaction avec la formaldéhyde diluée ou concentrée, dans tous les essais nous n'avons régénéré que de la sulfamide. En milieu acide, en opérant selon les conditions de Magnus-Lévy, nous aboutissons à une masse vitreuse qui est partiellement soluble dans l'alcool. Les deux produits sont similaires à ceux obtenus généralement par la méthode de Magnus-Lévy.

Le produit soluble dans l'alcool peut en être recristallisé et fond à 176° et correspond vraisemblablement au dimère;

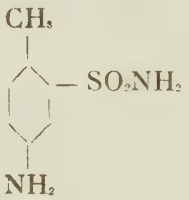
39) B. 38 p. 736.

tandis que le produit insoluble dans l'alcool fond vers 225° avec décomposition et semble être le trimère.

En traitant ces produits formaldéhydés par la soude caustique concentrée, nous obtenons des solutions de colorants rouges très intenses, ceci lentement à froid et très rapidement à chaud; ils teignent directement le coton en orangé. Il en est de même si nous traitons la sulfamide seule dans les mêmes conditions. Nous supposons qu'il se forme ici des colorants du genre mikado, obtenus comme l'on sait en traitant le 2-sulfo-4-nitrotoluène par la soude caustique. Dans notre cas, les constitutions des colorants obtenus sont plus complexes par suite de la polymérisation des produits de condensation.

2° Dérivés aminés:

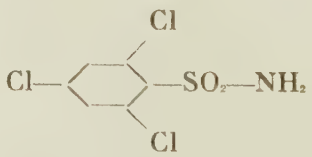
En réduisant le dérivé nitré précédent, nous avons obtenu l'amine:



fondant à 163°. Celle-ci soumise à l'action de la formaldéhyde sans autre agent de condensation réagit immédiatement, mais la réaction ne progresse que lentement; par addition d'acide chlorhydrique elle est instantanée, et donne lieu à la formation d'un produit insoluble dans tous les solvants, aussi nous a-t-il été impossible de le purifier. D'après l'allure de la réaction et l'aspect du produit, il nous paraît que les groupes sulfamidés et aminés ont réagi simultanément et que nous avons affaire à un produit hautement polymérisé.

3° Dérivés halogénés:

Nous avons soumis la sulfamide trichlorée:



à l'action de la formaldéhyde. Là encore en milieu alcalin ou neutre il n'y a pas trace de produits de condensation. Le milieu acide seul convient, donnant naissance à deux pro-

duits, qui vraisemblablement sont constitués par du dimère et du trimère.

En conclusion, nous voyons que dans le cas de sulfamides substitués sur le noyau, la condensation ne se fait pas en milieu neutre ou alcalin, mais seulement en milieu acide; en fournissant surtout des produits de polymérisation. La présence sur le noyau de radicaux électronégatifs (NO_2 Cl) semble inhiber la formation du produit de combinaison avec la formaldéhyde.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Nous diviserons cette partie en trois chapitres strictement correspondants aux trois chapitres de la partie théorique. nous attirons d'ailleurs l'attention sur le fait que, pour donner plus d'unité à la partie théorique, nous y avons délibérément introduit des données qui figurent en général seulement à la partie pratique; par exemple la description complète des propriétés chimiques et physiques des substances qui nous occupent. Nous ne reviendrons donc ici sur certaines de ces propriétés que dans la mesure nécessaire à la description de nos essais expérimentaux.

CHAPITRE I.

La para-toluène-sulfamide servant à faire les essais de condensation doit être purifiée entièrement par des recristallisations répétées dans l'eau bouillante additionnée de noir animal; sinon il y a risque d'obtenir des produits huileux tout à fait impurs et difficiles à purifier plus avant.

La préparation de la para-toluène-sulfamide, qui a donné les meilleurs résultats, consiste à traiter le paratoluène-sulfochlorure commercial pulvérisé, par un fort excès d'ammoniaque dans un récipient suffisamment grand pour que la réaction vive qui se déclanche après quelques instants puisse se faire sans projections. Nous pouvons également projeter le sulfochlorure, recristallisé dans le benzène, dans l'ammoniaque en excès. Dans les deux cas nous obtenons une solution parfaite à chaud qui est maintenue à l'ébullition pendant quelques instants et additionnée d'une pincée de noir animal puis filtrée à chaud. La première fraction qui cristallise au refroidissement est presque pure; il faut cependant la recristalliser une ou deux fois et traiter les solutions chaudes par le noir animal pour obtenir un produit absolument pur fondant à 137°.

Les autres méthodes citées par la littérature: Barbottage d'ammoniac gazeux dans une solution alcoolique de sulfochlorure ou dans le sulfochlorure fondu, action du carbonate

d'ammonium sur une solution alcoolique de sulfochlorure, nous ont donné des rendements irréguliers et moins satisfaisants, et sont d'une exécution moins simple.

A. *Préparation de la méthylol-para-toluène-sulfamide.*

$C_7H_7SO_2—NH—CH_2OH$ F° 137°

Parmi les nombreux essais que nous avons faits pour aboutir à cette substance, il n'y a que deux modes opératoires qui méritent d'être retenus, comme donnant des résultats assez satisfaisants. Nous pouvons employer le milieu neutre sans agent de condensation ou le milieu alcalinisé par le carbonate de sodium ou de potassium; nous décrirons aussi les essais en milieu acide.

a) milieu neutre:

Dans un premier cas, nous opérons en milieu aqueux en dissolvant 10 gr. de para-toluène-sulfamide F° 137° dans 150 cm³ d'eau bouillante et en chauffant à l'ébullition jusqu'à solution complète; on ajoute alors 6 cm³ de formaldéhyde à 30% neutralisée exactement. Il y a formation immédiate d'un trouble blanc laiteux. Dans la plupart des cas, il se forme même directement un produit solide et non laiteux. S'il s'est déposé une huile, elle ne tarde pas à devenir dure et cassante, présentant le point de fusion de 128°. Si au lieu d'employer une molécule de sulfamide pour une molécule de formaldéhyde, on emploie plus d'une molécule de cette dernière, la masse blanche formée reste toujours huileuse et visqueuse, mais ne durcit plus. (Il est possible qu'il se forme de la diméthylol-para-toluène-sulfamide résineuse.)

On ne peut rien extraire de la solution surnageante, le produit étant totalement insoluble à froid dans l'eau. On filtre alors et lave le précipité. Après recristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles du produit fondant à 137° (8 grammes). Le rendement est dans ce cas de l'ordre de 60 à 70% de la théorie.

Dans un deuxième cas, nous remplaçons le milieu aqueux par le milieu alcoolique et engageons:

17,1 gr. de para-toluène-sulfamide (1 molécule),
3 gr. de formaldéhyde à 40% (7,7 cm³, 1 molécule),
40 gr. d'alcool méthylique

après cohobage de 20 minutes on laisse refroidir; il se forme directement par refroidissement lent une cristallisation du produit (15 gr.). En titrant la formaldéhyde restant dans la solution on peut se rendre compte que 75% sont entrés en réaction.

L'analyse du produit obtenu F° 137° en milieu neutre donne:

Dosage de la formaldéhyde:

Celui-ci est effectué en traitant la méthylol-para-toluène-sulfamide par l'acide chlorhydrique n/1 au reflux pendant 4-6 heures. Par refroidissement de la solution il cristallise lentement de la para-toluène-sulfamide fondant à 137° en paillettes nacrées. Cette sulfamide n'est pas gênante pour le dosage de la formaldéhyde à l'iode, dans la solution même 1.0010 gr. de méthylol para-toluène-sulfamide ont absorbé 102.5 cm^3 d'iode n/10 % CH_2O trouvé 15.45% ; calculé pour la méthylol-para-toluène-sulfamide 14.95%.

b) milieu franchement acide:

Nous avons obtenu dans certains cas de la méthylol-para-toluène-sulfamide mais avec des irrégularités très grandes, ce mode opératoire donnant de préférence les produits homologues de ceux de Magnus-Lévy. Le seul produit qui a donné une analyse satisfaisante, a été obtenu en dissolvant la sulfamide (1 molécule) dans une grande quantité d'eau chaude et en y ajoutant à chaud de la formaldéhyde à 40% (1 molécule) et 1/10 mol. d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange se trouble aussitôt et en laissant refroidir, il se forme une huile qui se prend lentement en masse. Par recristallisation dans l'alcool méthylique, nous avons pu isoler un produit fondant à 137° et qui a donné à l'analyse les chiffres suivants:

Dosage d'azote:

Substance pesée = 0.1463 gr.

N = 9,60 cm^3, t = 20°, H = 739 mm.

N trouvé = 7.19%

N calculé = 6.96% pour $C_7H_7SO_2$—NH—CH_2OH

Dosage de soufre:

Substance pesée = 0.2102 gr.

$BaSO_4$ pesé = 0.2492 gr.

S trouvé = 16.29%

S calculé = 16.0% pour $C_7H_7SO_2$—NH—CH_2OH

Dosage de formaldéhyde:

	I.	II.
Substance pesée	= 0.1972 gr.	0.1465 gr.
Iode absorbé	= 19.9 cm^3	15.3 cm^3
CH_2O trouvé	= 14.75%	15.7%

CH_2O calculé = 14.95% pour $C_7H_7SO_2$—NH—CH_2OH

Les autres produits obtenus selon ce mode de condensation sont l'anhydro dérivé fondant à 165° car le dosage de soufre a donné pour eux:

Dosage de soufre:
Substance pesée = 0.2216 gr.
$BaSO_4$ pesé = 0.3920 gr.
S trouvé = 17.56%
S calculé = 17.49% pour $(C_7H_7SO_2—N=CH_2)n$

c) milieu franchement alcalin:

Nous avons systématiquement fait varier les quantités respectives de formaldéhyde de carbonate de potassium, et de sulfamide ainsi que les températures. Ces essais ont montré que si la quantité de formaldéhyde employée est supérieure à 1 mol. pour une molécule de sulfamide, le produit devient toujours huileux, et ne durcit que très lentement. Si la quantité de formaldéhyde est inférieure ou tout au plus égale à 1 mol. de CH_2O pour 1 mol. de sulfamide, la réaction est normale et donne lieu immédiatement à la formation d'un produit cristallisé. D'autre part, avec des quantités trop faibles de carbonate, la réaction se fait mal, tandis qu'avec environ 1/100—1/70e de mol. de carbonate de Na ou K, ou même d'avantage on évite la formation de produits huileux.

d) milieu alcalin concentré:

Nous avons traité 17.1 gr. de p-toluènesulfamide (1/10 mol.) par 70 cm^3 d'eau renfermant 1.5 gr. de carbonate de potassium (1/100 mol.) et 8 cm^3 de formaldéhyde à 37.5% (1/10 mol.) agité vigoureusement et porté doucement vers 80° au bain-marie en frottant les parois du vase. La sulfamide ne disparaît pas complètement par dissolution mais la masse devient de plus en plus visqueuse. La solution surnageante est trouble. En continuant à agiter il y a petit à petit prise en masse et la solution devient tout à fait limpide au bout de 8 à 10 minutes. On peut soit décanter à chaud, dans ce cas il cristallise encore une petite quantité par refroidissement, soit laisser refroidir lentement, puis laver et sécher.

Le rendement en produit brut est de 18.1 gr. F° 114° à 116° soit 90%; dans d'autres essais le rendement est de 94%—95%. 5% de la formaldéhyde engagée restent en moyenne dans la solution et n'ont pas participé à la réaction.

Si nous comparons la solubilité de ce produit à celle de la sulfamide, nous constatons qu'elle est beaucoup plus faible dans l'alcool éthylique et surtout méthylique que celle de la

sulfamide. En effet, deux quantités à peu près égales de produit et de sulfamide traitées par l'alcool méthylique à température ordinaire montrent une solubilité presqu'instantanée de la sulfamide tandis que le produit formaldéhydé ne s'y dissout que par ébullition prolongé. Si nous diluons les solutions alcooliques froides de ces deux substances, la p-toluène-sulfamide n'en reprécipite que très lentement et par une dilution extrême, tandis que dans l'autre cas une goutte d'eau suffit pour amorcer la précipitation. Si le produit débarrassé de sulfamide est mélangé à la sulfamide, il entraîne presque toute la sulfamide.

Nous avons là un moyen pratique pour séparer notre corps de la sulfamide. Le produit en poudre fine est soumis à l'extraction par l'alcool méthylique à froid en mettant sur la secoueuse. L'alcool éthylique convient tout aussi bien. Nous renouvelons à deux reprises l'alcool qui a légèrement jauni. Après 4 heures d'agitation nous filtrons et séchons en lavant à l'éther et en soumettant au vide. Le point de fusion est alors de 137°. Ce produit correspond au méthylol et c'est ce produit qui nous a servi à faire les essais de condensation. Il est soluble dans les alcalis et mis au dessicateur sur de l'acide sulfurique, il dégage peu à peu de la formaldéhyde et le point de fusion baisse, ce qui indique nettement une transformation.

Analyse:

Dosage de C et H:

Substance pesée	= 0.3746 gr.	
CO_2	= 0.6615 gr.	
H_2O	= 0.1658 gr.	
C trouvé	= 48.16%	
C calculé	= 48.0 pour	$C_7H_7SO_2—NH—CH_2OH$
H trouvé	= 5.15%	
H calculé	= 5.5% —	—

Nous avons eu d'assez grandes difficultés à obtenir des dosages de C et H satisfaisants, sans doute en raison de la grande instabilité de la substance qui perd aisément des traces de formaldéhyde.

Dosage d'azote:

a) par Kyeldahl:

I. Substance pesée	= 0.6004 gr.		II. 1.6580 gr.
HCl n/5 absorbé	= 14.55 cm^3		40 cm^3
N trouvé	= 6.79%		6,76%
N calculé	= 6.96% pour	$C_7H_7SO_2—NH—CH_2OH$	

b) par combustion:

Substance pesée = 0.4127 gr.
N = 33,0 cm³, t = 22°, H = 747 mm
N trouvé = 6.96%
N calculé = 7.04%

Dosage de soufre: Carius.

Substance pesée = 0.1851 gr.
$BaSO_4$ pesé = 0.2176 gr.
S trouvé = 16.15%.
S calculé = 16.0% pour $C_7H_7SO_2$—NH—CH_2OH.

Dosage de formaldéhyde.

A côté des modes de dosage cités pour les différents échantillons précédents, nous avons titré la formaldéhyde après coupure au cahobage en milieu acide, entraînement à la vapeur d'eau de la formaldéhyde dégagée et titration du distillat par la méthode classique au sulfite, selon Auerbach.

		I.	II.
Substance pesée	=	0.2643 gr.	0.2183 gr.
HCl n/10 absorbé	=	12.7 cm³	11.1 cm³
CH_2O trouvé	=	14.32%	15.2%
CH_2O calculé	=	14.95% pour $C_7H_7SO_2$—NH—CH_2OH.	

La grandeur moléculaire établie d'après Rast dans le camphre a doné:

$$M = \frac{1000\ p : k}{d.g}$$

	I.	II.
p = poids de substance	= 0.0918 gr.	0.0952 gr.
k = constante camphre	= 40	
g = poids du camphre	= 0.6303 gr.	0.7322 gr.
d = différence de température	= 28°	24°
M trouvé	= 208	M = 217

III. Dans le benzène selon Raoult:

$$M = \frac{512.\ 0.660}{36\ .\ 4{,}3}$$

p = poids de substance = 0.660
k = constante du benzène = 512
g = poids du benzène = 36 gr.
d = différence de température = 4°3
M trouvé = 219
M calculé = 201 pour $C_7H_7SO_2$—NH—CH_2OH.

b) milieu alcalin dilué (voir plus loin méthylène-di-p-toluènesulfamide).

B. *Préparation de l'anhydro-formaldéhyde-para-toluène-sulfamide dimère F°* 165°

$(C_7H_7SO_2—N=CH_2)_2$

Nous pouvons obtenir ce corps par différentes voies:

a) La première consiste à partir de la para-toluène-sulfamide et de la condenser selon le mode opératoire de Magnus-Lévy avec la formaldéhyde en milieu acide en évaporant trois ou quatre fois.

5 gr. de para-toluène-sulfamide F° = 137°
25 cm³ de formaldéhyde à 40%
5 cm³ d'acide chlorhydrique à 36% (pur)
40 cm³ d'alcool

sont mis à évaporer à sec au bain-marie. Après avoir répété trois à quatre fois ces évaporations en renouvelant à chaque fois la quantité d'alcool et d'acide, on obtient une masse huileuse plus ou moins translucide qui durcit peu à peu. Reprise par 25 cm³ de soude caustique à 10% pendant un temps assez court (20 minutes) la masse se transforme bientôt en grumeaux pulvérulents, elle est filtrée ou décantée, lavée à l'eau et recristallisée dans l'acool éthylique dont une grande quantité est nécessaire. En ayant soin d'amorcer la cristallisation par frottement des parois du vase, il en cristallise la majeure partie environ 4 à 5 grammes de dimère F° = 165° en aiguilles assez petites et bien formées, soit un rendement de 70—80%.

Ce corps peut être recristallisé avec de grandes pertes dans l'acide acétique glacial d'où il recristallise en longues aiguilles fondant à 165°.

Analyse.

Dosage d'azote d'après Kyeldahl:

I. Substance pesée	= 0.3170 gr.	II. 0.1496 gr.
N = 8.72 cm³ HCl n/5		4.1 cm³ HCl n/5
N trouvé	= 7.70%	7.67%
N calculé	= 7.65% pour $C_8H_9O_2NS$.	

Dosage de soufre:

I. Substance pesée	= 0.2039 gr.	II. 0.1445 gr.
$BaSO_4$ pesé	= 0,2542 gr.	0.1842 gr.
S trouvé	= 17,13 %	17.51%
S calculé	= 17.49% pour $C_8H_9O_2NS$.	

Dosage de C et H: au tube à combustion garni de chromate de plomb et chromate de potassium suivi de deux toiles de cuivre réduit de 10 cm. de long:

I. Substance pesée	= 0.1565 gr.	II. 0.1306 gr.	III. 0.2654 gr
Poids CO_2	= 0.3027 gr.	0.2532 gr.	0.5050 gr
Poids H_2O	= 0.0798 gr.	—	0.1128 gr
C trouvé	= 52.75%	52.89%	52.01%
H trouvé	= 5.66%	—	4.72%
C calculé	= 52.46% H calculé = 4.94% pour $C_8H_9O_2NS$		

Dosage de formaldéhyde:

Le traitement au tube scellé pendant 12 heures avec l'acide chlorhydrique concentrée et à 250° est nécessaire pour donner une scission d'ailleurs incomplète du produit:

Substance pesée	= 0.3122 gr.
Iode absorbé	= 2.09 cm^3 n/10
CH_2O trouvé	= 12%
CH_2O calculé	= 16.3%

Grandeur moléculaire établie d'après Rast et Raoult a donné:

0.0067 gr. subst.	0.2590 gr. camphre		3° abaiss.	t°	M = 345	
0.259 gr. —	29.12 gr. benzène	0.012°	—	—	M = 377.8	
0.826 gr. —	18.6 gr. —	0.060°	—	—	M = 378.9	
0.935 gr. —	21.9 gr. —	0.064°	—	—	M = 341	
0.936 gr. —	35.43 gr. —	0.040°	—	—	M = 388	

calculé pour $(C_7H_7SO_2—N = CH_2)_2 = 366$.

Lorsque la réaction est conduite avec beaucoup de prudence on peut isoler une autre substance. Pour cela, il suffit d'évaporer doucement le mélange précédent au bain-marie et une seule fois; on a alors formation d'une huile jaune qui reprise à froid par la soude caustique 1/20 pour enlever la sulfamide, puis pétrie sous l'eau, devient incolore. Le dosage de la formaldéhyde sur ce produit qui n'a aucune odeur de formaldéhyde par chauffage au reflux avec l'acide chlorhydrique dilué pendant une heure, donne:

I. Substance pesée	= 2.9267 gr.	II. 3.5121 gr.	III. 1.5506 gr
Iode n/10 absorbé	= 51.5 cm^3	61.7 cm^3	27.0 cm^3
CH_2O trouvé	= 25.93%	26.30%	25.09%

CH_2O calculé pour une diméthylol-para-toluène-sulfamide $C_7H_7SO_2—N = (CH_2OH)_2$: 25.89%.

Toutes tentatives de purification ou de distillation sous vide de cette huile ont échoué, mais vu l'absence d'odeur de formaldéhyde et vu la constance de la teneur en formaldéhyde,

nous concluons à l'existence d'une combinaison lâche de la forme:

$C_7H_7SO_2—N=(CH_2OH)_2$ ou $C_7H_7SO_2—NH_2$, 2 CH_2O.

b) La deuxième méthode consiste à prendre comme point de départ la méthylol-sulfamide et à la déshydrater par l'acide sulfurique en milieu alcoolique.

On dissout donc:

16 gr. de méthylol dans 50 cm³ d'alcool à 99% (éthylique, méthylique ou butylique) et on porte à l'ébullition au reflux. Après disolution complète, on traite par 30 cm³ d'acide sulfurique à 96% goutte à goutte et on continue à cohober 20 minutes au minimum au bain-marie. Il se dégage une très forte odeur d'éthylal; celui-ci est chassé par distillation lorsque la réaction est terminée. Il reste une solution brune où il cristallise de belles aiguilles fondant à 165°. On peut aussi verser la solution alcoolique dans l'eau glacée et recristalliser le produit obtenu dans l'alcool et obtenir le même corps. On obtient 8 gr. environ, soit un rendement variant entre 60 et 80%. Le même résultat est atteint lorsque nous remplaçons l'acide sulfurique par le chlorure ferrique ou le chlorure de zinc.

Cette méthode a l'avantage de fournir un produit très bien cristallisé et pur, non souillé comme dans la réaction de Magnus-Lévy par des produits plus polymérisés.

Cette déshydratation du méthylol par l'acide sulfurique peut également se faire en dissolvant la méthylol ou diméthylol-sulfamide dans l'acide sulfurique concentré refroidi très fortement et en agitant; on laisse jusqu'au lendemain et verse dans la glace et l'on recristallise comme précédemment.

Analyse.

Dosage de soufre:

I. Substance pesée	= 0.3216 gr.	II. 0.0732 gr.
$BaSO_4$ pesé	= 0.4091 gr.	0.0930 gr.
S trouvé	= 17.47%	17.45%
S calculé	= 17.49% pour $C_8H_9O_2NS$	

Dosage d'azote:

Substance pesé = 0.2150 gr.
N = 15.1 cm³, t = 20°, H = 739 mm.
N trouvé = 7.71%
N calculé = 7.65% pour $C_8H_9O_2NS$

c) La meilleure méthode de préparation du dimère consiste à dissoudre:

17.1 gr. de sulfamide F° 137° (1/10 mol.) dans 100 cm³ du mélange acide sulfurique (40 cm³), acide acétique glacial

(60 cm³) refroidi à 0° et à y faire tomber goutte à goutte 8 cm³ de formaldéhyde à 37.5% (1/10 mol.).

Après repos d'une nuit, le dimère s'est séparé en fines aiguilles qu'il suffit de laver à l'eau et de recristalliser dans l'alcool ou l'acide acétique. Nous avons obtenu ainsi 16.5 gr. de produit pur, soit un rendement de 90%.

C. *Préparation de l'anhydro-formaldéhyde-para-toluène-sulfamide trimère F° = 226°.*

$(C_7H_7SO_2—N = CH_2)_3$

La réaction de Magnus-Lévy n'ayant donné le trimère qu'exceptionnellement et en quantités insignifiantes, nous avons essayé de le préparer par d'autres méthodes.

a) En milieu aqueux en mélangeant une molécule de para-toluène-sulfochlorure, une molécule de formaldéhyde et une molécule d'ammoniaque à 26% ; la température monte rapidement jusqu'à l'ébullition du mélange. Après 6 heures de chauffe au bain-marie il se forme des grumeaux qui sont traités à l'eau puis à l'alcool et la soude pour éliminer le sulfochlorure et la sulfamide et les sels d'ammonium. Finalement le produit est recristallisé dans le chloroforme.

b) En milieu alcoolique; si l'on traite du para-toluène-sulfochlorure par l'hexaméthylène-tétramine ou l'ammoniaque et la formaldéhyde, on obtient un corps fondant aux environs de 200° et insoluble comme le précédent dans la soude, l'alcool et l'éther etc. Il recristallise, après chauffage au reflux dans le chloroforme, en minces plaques hexagonales, fondant à 227°, ce corps est identique au précédent.

Cependant, ces deux méthodes n'ont pas donné satisfaction au point de vue rendement; nous avons alors employé la méthode suivante, consistant à sulfonyler l'hexaméthylène-tétramine dans une réaction analogue à celle de la benzoylation selon Schotten-Baumann.

50 gr. d'hexaméthylène-tétramine sont dissous dans 100 cm³ d'eau et chauffés à 60° au bain-marie, puis en agitant constamment, on introduit par petites pincées du sulfochlorure en maintenant toujours le milieu légèrement alcalin par addition progressive de soude caustique et en attendant après chaque addition la disparition complète de l'odeur du sulfochlorure. L'opération est pratiquement terminée lorsqu'on a ajouté un peu plus que trois molécules de sulfochlorure pour une molécule d'hexaméthylène-tétramine. Le produit pulvérulent blanc ainsi obtenu est lavé à la soude à 10% en agitant pendant deux heures. On obtient 150 gr., donc

le rendement est de 80%. Le produit, après recristallisation dans le chloroforme, présente le point de fusion de 236° s'il est tout à fait pur.

Pour la purification, le chloroforme seul convient, mais lui-même n'en dissout que 0.6%. Pour rendre le procédé pratique, nous avons fait une extraction à chaud (à 50°) au Soxleth rechauffé, ou en extrayant directement par la vapeur chaude de chloroforme selon les dispositifs classiques;

Dosage de formaldéhyde:

I. Substance pesée	= 0.2248 gr.	II. 0.4705 gr.
Iode n/10 absorbé	= 2.85 cm³	5.3 cm³
CH_2O trouvé	= 15.9%	16.8%
CH_2O calculé	=16.3 pour $C_8H_9O_2NS$	

Dosage de soufre:

Substance pesée	= 0.0668 gr.
Poids $BaSO_4$	= 0.0844 gr.
S trouvé	= 17.48 %
S calculé	= 17.49 pour $C_8H_9O_2NS$

Dosage d'azote:

Substance pesée	= 0.2013 gr.
N = 14.3 cm³,	t = 20°, H = 741 mm.
N trouvé	= 7.83%
N calculé	= 7.65% pour $C_8H_9O_2NS$

Grandeur moléculaire dans le phénol (k = 7.4).

$$M = \frac{7{,}4 \times 0{,}640.100}{20{,}0 \times 0{,}042} = 568$$

substance pesé = 0.640 gr.
poids phénol = 20.0 gr.
abaissement t° = 0.042°

M calculé = 550 pour $C_8H_9O_2NS$.

La réaction prend une allure toute différente lorsque nous opérons à froid sans soude caustique et en milieu chloroformique.

En dissolvant 1.9 gr. de para-toluène-sulfochlorure dans 10 cm³ de chloroforme et en ajoutant 15 cm³ d'une solution d'hexaméthylène-tétramine à 1/10 dans ce même solvant et en agitant il se forme petit à petit un précipité blanc qui est filtré le lendemain. Le poids du solide ainsi obtenu est de 3.1 gr., il consiste sans aucun doute en une combinaison moléculaire entre sulfochlorure et hexaméthylène-tétramine. Théoriquement nous devions obtenir 3.3 gr. de ce produit. Ce corps possède un goût aigrelet, non amer. Il se décompose à la fusion et est impossible à purifier, faute de solvants. Avec l'eau froide, il ne donne pas de décomposition apparente, mais une solution acide au tournesol, neutre au congo. Cette

solution aqueuse donne un léger louche insignifiant avec $BaCl_2$ et un précipité avec $AgNO_3$. L'eau chaude le dissout partiellement et donne les mêmes réactions qu'avec l'eau froide mais plus accentuées et le décompose. Le corps est soluble à chaud dans l'alcool, et il en cristallise quelques paillettes hexagonales, paraissant identiques au trimère; pour le reste il y a décomposition.

Les eaux mères chloroformiques sont évaporées au bain-marie. Il reste une masse pâteuse hygroscopique formée en majeure partie par du sulfochlorure en excès. La masse est cohobée avec l'eau jusqu'à décomposition du sulfochlorure; il reste un corps insoluble fondant à 157° qui recristallisé dans l'alcool donne de belles aiguilles F° = 166-168° net sans décomposition ayant toutes les apparences du dimère. En mélange avec le dimère le point de fusion n'est pas abaissé.

L'analyse du produit principal de la réaction a donné:

Dosage d'azote:

N trouvé = 16.3% et 16.4%

N calculé = 16.94% pour $(CH_2)_6N_4$, $C_7H_7SO_2—Cl$

Dosage de chlore:

Cl trouvé = 9.66%

Cl calculé = 10.74% pour $(CH_2)_6N_4$, $C_7H_7SO_2—Cl$

D. *Méthylène-diamine-di-para-toluène-sulfonylée.*

$$C_7H_7—SO_2—NH—CH_2—NH—SO_2—C_7H_7$$

On a vu dans la partie théorique que des processus envisagés peu ont conduit aux résultats espérés; nous rapportons néanmoins ici quelques détails expérimentaux.

1° Action de deux molécules de sulfamide sur une molécule de formaldéhyde.

En milieu acide, chlorhydrique ou sulfurique selon Einhorn, par cohobage à la température du bain-marie en employant l'alcool comme solvant, nous aboutissons à l'anhydro-dérivé dimère F° = 165°.

2° Action d'une molécule de sulfamide sur une molécule de méthylol avec élimination d'eau.

En milieu acide cette condensation ne se fait pas et l'on obtient le dimère.

3° Action de deux molécules de méthylolsulfamide avec élimination d'eau et de formaldéhyde.

Nous avons employé pour cet essai de la méthylol-sulfamide brute, sous forme de grumeaux, obtenue en milieu alca-

lin (v. méthylol-sulfamide). Si nous soumettons ce produit à l'extraction à froid à l'alcool méthylique puis à l'extraction à chaud au benzène anhydre en vue d'une purification plus poussée, nous constatons qu'en chauffant au reflux pendant 4 à 5 heures, il ne se dissout qu'une faible quantité. Le produit qui cristallise par refroidissement de ce dernier solvant semble formé d'après son analyse de produits formaldéhydés souillés de sulfamide. Ce produit n'a pas été étudié plus avant.

Nous avons traité alors la masse en poudre fine qui a été extraite à l'alcool à froid puis au benzène au reflux par de l'alcool méthylique à 99.5% en grande quantité et au reflux. Il y a dissolution lente et l'insoluble n'est formé que d'une très faible partie qui est filtrée à chaud. Nous diluons alors la solution chaude par un peu d'eau et laissons refroidir. Il cristallise peu à peu de magnifiques aiguilles F° = 151°. Ce point de fusion se maintient invariable par une deuxième cristallisation dans le même solvant ou par cristallisation dans l'acétone, l'acétate d'éthyle et l'alcool éthylique. Ce produit est peu soluble dans le benzène, le toluène, la ligroïne, insoluble dans l'éther et soluble facilement dans les alcalis à froid.

Chauffé au-dessus de son point de fusion il se décompose avec dégagement de formaldéhyde. Il en est de même si on le chauffe avec des acides dilués ou les alcalis. Avec les acides, la décomposition conduit à la sulfamide ou au dimère, de même avec les alcalis dilués à chaud.

Analyse.

Dosage d'azote:

a) combustion selon Dumas

Substance pesée = 0.2970 gr.
N cc = 21.5, t = 20°, B = 747 mm
N trouvé = 8.15%

b) par Kjeldahl

Substance pesée = 0.3864 gr.
Acide sulf. absorbé = 2.25 cc n/1
N trouvé = 8.06%
N calculé pour un méthylol $C_7H_7SO_2—NH—CH_2OH$ = 6.95%
N calculé pour $(C_7H_7SO_2—NH)_2CH_2$ = 7.95%

Dosage de C et H:

I.	Substance pesée	= 0.1724 gr.	II. 0.1459 gr.
	Poids CO_2	= 0.3207 gr.	0.2714 gr.
	C trouvé	= 50.8%	51.05%
	C calculé pour $C_7H_7SO_2—NH—CH_2OH$	= 48%	
	C calculé pour $(C_7H_7SO_2—NH)_2CH_2$	= 51%	
	Poids H_2O	= 0.0822 gr.	0.0781 gr.
	H trouvé	= 5.3%	5.96%

H calculé pour le méthylol ci-dessus = 5.55%
H calculé pour le dérivé méthylénique = 5.1 %

Dosage de soufre:

	a) par Carius	b) par fusion oxydante	
I. Substance pesée	= 0.1428 gr.	II. 0.1363 gr.	III. 0.1637 gr.
Poids $BaSO_4$	= 0.1909 gr.	0.1832 gr.	0.2190 gr.
S trouvé	= 18.35%	18.45%	18.37%

Dosage de formaldéhyde:

S calculé pour $C_7H_7SO_2—NH—CH_2OH$ = 16%
S calculé pour $(C_7H_7SO_2—NH)_2CH_2$ = 18.2%

Ce dosage a été fait en entraînant la formaldéhyde par la vapeur d'eau après cohobage à l'acide sulfurique pendant 4 heures.

Substance pesée = 0.1842 gr.
Iode n/10 absorbé = 9.3 cm^3
Formaldéhyde trouvée = 7.5%
Formaldéhyde calculée p. $C_7H_7SO_2—NH—CH_2OH$ = 14.95%
Formaldéhyde calculée pour $(C_7H_7SO_2—NH)_2CH_2$ = 8.5%

Poids moléculaire:

a) selon Raoult dans le chloroforme.

I. Substance pesée = 0.1037 gr.
Différence de t° = 0.9° poids solvant: 9.01 gr. K = 35.9

$$M = \frac{35,9.100.0,1037}{0,9.9,01} = 348$$

b) selon Rast dans le camphre

II. Substance pesée	= 0.0460 gr.	III. 0.0291 gr.
Poids camphre	= 0.5088 gr.	0.5110 gr.
Différence de t°	= 10°	6.5°

$$M = \frac{40.0,0460.1000}{0.5088.10} = 362$$

$$M = \frac{40.0,0291.1000}{0,5110.6,5} = 350$$

M calculé pour $C_7H_7SO_2—NH—CH_2OH$ = 201
M calculé pour $(C_7H_7SO_2—NH)_2CH_2$ = 354

Nous avons constaté d'autre part que le résidu peu soluble dans l'alcool méthylique au reflux est également insoluble dans les alcalis dilués. Nous avons même employé ce phénomène pour séparer le dérivé méthylénique de ce pro-

duit. Nous avons dissous la méthylènediamine disulfonylée dans la soude caustique n/1 en mettant à la secoueuse pendant environ 1/2 heure puis nous avons filtré le résidu. Celui-ci par recristallisation dans l'acétate d'éthyle ou une très grande quantité d'alcool méthylique au reflux fond à 165° et se présente sous forme de belles aiguilles formées de dimère. Le filtrat a été acidifié par de l'acide chlorhydrique également n/1, le dérivé méthylénique en précipite de suite, sous forme volumineuse, on filtre et recristallise dans l'alcool méthylique comme précédemment.

Condensation de la formaldéhyde et de la p-toluène-sulfamide en milieu alcalin dilué.

Nous avons opéré selon les indications du brevet v. Heyden [40]) employant de la formaldéhyde à 0.5%. Dans ce cas nous avons à manier de grandes quantités de liquide ce qui présente un inconvénient assez sérieux, ainsi que la longue durée de l'opération. D'après le brevet nous avons fait réagir la formaldéhyde à 70°; toutefois comme il n'est pas indiqué si l'on fait agir la formaldéhyde sur une solution de sulfamide ou non, nous avons dissous la sulfamide au préalable dans l'eau à 70°.

34 gr. de p-toluènesulfamide 2/10 mol. F° = 137° sont dissous dans 1270 cm³ d'eau à 70°, on ajoute 0.5 gr. de carbonate de potassium et 6.3 gr. de formaldéhyde neutre (un peu plus que 2/10 molécule) à 0.5% et l'on continue à chauffer à 70° pendant deux heures au bain-marie. Par refroidissement il se forme des cristaux en fines aiguilles fondant à 137°. Si nous le soumettons au même traitement par les mêmes solvants que le produit précédent, nous faisons remonter ce point de fusion à 154° et en mélange avec le produit précédent il n'y a pas d'abaissement du point de fusion. La substance recristallisée une fois dans l'alcool a été soumise à l'analyse.

Dosage de C et H:

I. Substance pesée	= 0.1700 gr.	II. 0.2257 gr.
Poids CO_2	= 0.3200 gr.	0.4187 gr.
C trouvé	= 51.3%	50.7%
C calculé pour $(C_7H_7SO_2—NH)_2CH_2$	= 51.0%	
Poids H_2O	= 0.0875 gr.	0.1126 gr.
H trouvé	= 5.7%	5.55%
H-calculé pour $(C_7H_7SO_2—NH)_2CH_2$	= 5.1%	

Dosage d'ozate par Kjeldahl:

I. Substance pesée	= 0.4104 gr.	II. 0.3458 gr.
ac. sulf. absorbé	= 2.38 cm³	1.92 cm³
N trouvé	= 8.02%	7.81%
N calculé pour $(C_7H_7SO_2—NH)_2CH_2$	= 7.95%	

Dosage de soufre:
Substance pesée = 0.1357 gr.
Poids $BaSO_4$ = 0.1798 gr.
S trouvé = 18.2%
S calculé = 18.1% pour $(C_7H_7SO_2—NH)_2CH_2$

L'analyse de ce produit correspond à un dérivé méthylénique.

Nous avons essayé encore d'autres méthodes de préparation de la méthylène-di-p-toluènesulfamide.

4° Action d'une molécule de formaldéhyde, de deux molécules de sulfochlorure et deux molécules d'ammoniaque.

Cette réaction quelles que soient les proportions de matières premières engagées ne donne que de l'anhydro-dérivé-trimère.

5° Action de la trithioformaldéhyde sur le dérivé mercurique de la sulfamide.

Le dérivé mercurique de la para-toluène-sulfamide a été préparé en dissolvant 25 gr. de sulfamide dans 250 cm^3 d'eau bouillante et en saturant peu à peu d'oxyde de mercure fraîchement préparé. On obtient un abondant précipité blanc. La fin de la réaction est facile à observer dès qu'une nouvelle addition d'oxyde de mercure donne une teinte jaune persistante à la masse, on arrête les additions, on filtre à chaud et lave à l'eau bouillante le produit insoluble dans l'eau. Pour éliminer toute trace de sulfamide, il est bon de cohober un certain temps avec l'alcool et de filtrer à nouveau le dérivé mercurique insoluble. 25 gr. de sulfamide ont donné 52 gr. de produit pur, soit 95% de rendement théorique. Pour mettre qualitativement la présence de mercure en évidence dans ce sel, on le dissout dans un acide, on neutralise l'excès d'acide et précipite Hg par l'hydrogène-sulfuré sous forme de sulfure noir. Ce corps est facilement soluble dans la pyridine et l'aniline, d'où il cristallise en aiguilles; il est insoluble dans les autres solvants organiques; il n'a pas de point de fusion.

Dosage du mercure:
Substance pesée = 0.2301 gr.
Poids HgS = 0.1003 gr.
Hg trouvé = 37.5%
Hg calculé = 37.0% pour $(C_7H_7—SO_2—NH)_2Hg$

Lorsqu'on mélange ce produit avec la trithioformaldéhyde en quantités équimoléculaires et que l'on chauffe un temps très court (5 minutes au bain d'huile à 220°) on a une réaction très vive en même temps qu'il se dépose des quantité appréciables d'HgS. En extrayant la masse par de l'alcool et en décolorant par du noir animal, on obtient une solution

d'où il cristallise à froid une petite quantité d'aiguilles légèrement jaunes fondant à 205° à 207° avec décomposition. Ce produit est peu soluble dans le chloroforme et l'alcool et a tous les caractères du trimère impur d'après sa teneur en soufre et azote.

Si on pousse la chauffe plus loin (2 heures à 220°), il se forme peu à peu dans le réfrigérant un produit huileux, il y a en même temps formation d'un produit volatil à cette température, et inflammable qui se dégage par le haut du réfrigérant à odeur très nette de mercaptan.

En soumettant le produit à un entraînement à la vapeur d'eau, après refroidissement et en extrayant le distillat à l'éther, il cristallise un corps à odeur d'ail très prononcée; ce corps n'a pas été étudié plus loin. Avec l'acide sulfurique concentré il donne une coloration bleue analogue à celle que donnent les thiophénols avec l'acide sulfurique d'après Marker [40]); mais son odeur est tout à fait différente de celle du thiophénol. Il a semblé que la réaction se complique par suite de la haute température. Nous avons alors cherché à l'éviter en employant l'aniline comme solvant.

25 gr. de dérivé mercurique ont donné avec 20 gr. de trithioformaldéhyde et 100 cm^3 d'aniline 14-15 gr. d'HgS ce qui correspond à un arrachement total du mercure dans le dérivé mercurique. Dans la solution encore chaude il précipite de petits cristaux de trithioformaldéhyde (point de fusion = 217° et essai de Lassaigne négatif pour l'azote). Pour séparer l'aniline, on soumet le mélange à l'entraînement à la vapeur d'eau et on obtient comme distillat l'aniline et comme résidu la sulfamide. Là encore le produit attendu n'a pu être mis en évidence.

6° Action de l'iodure de méthylène sur le dérivé sodé de la sulfamide.

Un essai d'orientation montre que l'iodure de méthylène chauffé au reflux avec une solution aqueuse de sulfamide sodée disparaît progressivement.

3.6 gr. de dérivé sodé sont dissous dans 20 cm^3 d'eau et additionnés de 2.7 gr. de CH_2I_2, on chauffe 26 heures au reflux, dès la 5e heure il y a apparition de précipité et le dérivé halogéné disparaît progressivement, le milieu reste alcalin jusqu'à la fin de la réaction.

Dans un nouvel essai 7.16 gr. de p-toluène-sulfamide sodée sont dissous dans 50 cm^3 d'eau et additionnés de

40) Marker: A. 136 p. 75.

5.40 cm³ de CH_2I_2, et chauffés 30 heures à l'ébullition. Le dérivé halogéné disparaît et fait place à un très léger précipité brun. Le milieu reste alcalin jusqu'à la fin; on filtre ce précipité extrêmement faible, insoluble dans l'eau alcaline. Il n'a pas de point de fusion et contient de l'iode. Le filtrat par neutralisation puis acidification reprécipite de la sulfamide. Après séparation de celle-ci on trouve NaI dans la solution aqueuse. Il y a eu retour du dérivé sodé de la sulfamide à la sulfamide elle-même et saponification de CH_2I_2, mais la formaldéhyde résultant de cette saponification n'est pas retrouvée, elle est sans doute décomposée par une réaction de Cannizaro.

Dans un troisième essai enfin nous avons opéré en milieu anhydre.

3.6 gr. de dérivé sodé sont mis en suspension dans 50 cm³ d'alcool absolu et additionnés de 2.7 gr. de CH_2I_2; on chauffe 24 heures au reflux et l'on filtre. La solution est laissée au repos pendant trois semaines, il se forme une cristallisation en belles aiguilles qui va en augmentant. Le produit filtré et lavé a un point de fusion de 145° et dégage de la formaldéhyde par traitement à l'acide sulfurique à 50%; d'autre part il est fortement soluble dans la soude caustique à 10%. Après recristallisation dans l'alcool méthylique dilué, son point de fusion est de 154°. En mélange avec la méthylène-di-p-toluène-sulfamide ce point de fusion reste invariable.

7° Sulfonylation de la méthylène-diamine.

La solution de la méthylène-diamine peut être obtenue de différentes manières, dont nous avons donné le principe dans la partie théorique; nous nous bornerons à le décrire, les résultats ayant été négatifs.

La préparation de l'acide trichloracétique de départ se fait à partir de l'hydrate de chloral, que nous avons soumis à l'action oxydante de l'acide nitrique fumant d'après la méthode de Clermont [41]). Après distillation de l'excès d'acide nitrique, il reste l'acide trichloracétique presque pur qui peut être purifié encore par distillation sous vide; notre rendement a été d'environ 50%.

L'acide trichloracétique en solution alcoolique, soumis à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux ou l'acide sulfurique concentré, se transforme en trichloracétate d'éthyle [42]). Par redistillation nous l'obtenons tout à fait pur et incolore, avec un rendement de 98%.

---

41) A. Ch. (6) 6 p. 135 Beilstein I p. 471 et 1240.

42) Clermont C. r. 133 p. 737.

Traité par l'ammoniaque en solution concentrée et sous agitation violente, l'éster se transforme rapidement en une masse blanche cristalline formée de trichloracétamide qui recristallisée dans l'eau se présente sous forme de belles paillettes fondant à 141°. Le rendement est de 96%.

Nous avons soumis alors la trichloracétamide ainsi obtenue à l'action de la formaldéhyde pour faire la méthylol-trichloracétamide en suivant les indications de Einhorn. Cette opération se fait en milieu alcalinisé par le carbonate de potassium. Il y a dissolution rapide et de suite après prise en masse totale. Le produit ainsi obtenu recristallisé dans le benzène se présente sous forme de belles aiguilles fondant à 99°. Le rendement est de 90—96%.

La transformation de la méthylol-trichloracétamide en dérivé méthylénique correspondant se fait par action de l'acide sulfurique à basse température. Le méthylol est dissout dans l'acide sulfurique concentré en agitant fortement et en refroidissant extérieurement par un mélange réfrigérant, on verse le lendemain dans la glace. Le produit a immédiatement le point de fusion indiqué par l'auteur et peut être directement soumis à la saponification.

10 gr. de méthylène-bis-trichloracétamide sont dissous dans 20 gr. de potasse caustique à 20% en refroidissant par la glace et en agitant. Il y a dissolution rapide et séparation de trichloracétate de potassium. Après un certain temps, on filtre celui-ci et la solution de la méthylène-diamine alcaline est prête pour la sulfonylation, que nous avons effectuée selon le mode opératoire de la benzoylation selon Schotten-Baumann:

Sous forte agitation et en maintenant par addition progressive de soude caustique l'alcalinité de la solution, nous avons introduit progressivement le para-toluène-sulfochlorure par petites pincées. Après environ 5 heures d'agitation, nous avons eu encore une précipitation de trichloracétate de potassium, identifié par l'absence de soufre et le dosage du potassium. En concentrant la solution, nous remarquons l'odeur de formaldéhyde et la formation de sulfamide, mais nous n'avons pas trace de produit de condensation.

La même opération a été effectuée en remplaçant le para-toluène-sulfochlorure par le benzène-sulfochlurure, dans l'espoir que son état liquide rendrait la réaction plus aisée, mais nous avons éprouvé le même insuccès.

CHAPITRE II.

Modes opératoires des réactions effectuées avec la méthylol-para-toluène-sulfamide.

Action de l'eau et des acides dilués.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que cette action peut servir à la coupure quantitative de la substance; il est donc inutile d'y revenir.

Dans le cas de l'acide acétique, nous avons vu aussi, qu'en chauffant vers 60° au bain-marie, le temps très court nécessaire pour dissoudre le tout, il recristallise de petites quantités de méthylol. Lorsque la durée est un peu plus prolongée et si la température atteint environ 90°, il y a formation d'anhydroformaldéhyde-sulfamide dimère. Lorsqu'enfin on porte à l'ébullition pendant quelques minutes (10—15) on obtient un produit tout à fait soluble à froid dans l'acide acétique glacial, mais qui précipite par dilution sous forme plus ou moins huileuse se prenant en masse. Ce produit est formé d'acétyl-sulfamide que l'on peut aisément séparer par extraction à l'éther, puis recristallisation dans l'alcool dilué ou l'acétate d'éthyle.

Action des alcalis.

La soude diluée provoque comme les acides dilués une libération partielle de la formaldéhyde; mais lorsqu'on soumet la méthylol-sulfamide à l'action de la soude concentrée à 36% en chauffant quelques instants, il se forme par refroidissement des paillettes nacrées, identiques à celles obtenues à partir de la sulfamide et de NaOH concentré; très solubles dans l'eau. Par décantation puis lavage à l'alcool, on isole le produit presque pur souillé de traces de soude caustique.

Dosage de Na:

I. Substance pesée	= 0.2083 gr.	II. 0.3009 gr.
poids Na_2SO_4	= 0,0780 gr.	0.1149 gr.
Na trouvé	= 12.0%	12.3%
Na calculé	= 11.9% pour $C_7H_7SO_2$—NH—Na.	

Par ailleurs un mélange de: 5 gr. de méthylol (6 mol. CH_2O) + 1.1 cm^3 NH_4OH + 10 cm^3 H_2O chauffé 25 à 30 minutes au re-

flux, donne une solution parfaite et par refroidissement il se sépare de la sulfamide que l'on filtre et dont l'individualité est prouvée par les essais de mélange avec un produit pur. Par évaporation de la solution il reste un produit blanc qui dégage de la formaldéhyde par action des acides et présente toutes les caractéristiques de l'hexa-méthylène-tétramine.

L'action du bisulfite est analogue:

5 gr. de méthylol + 25 cm³ de $NaHSO_3$ n/1 ont été chauffés au reflux pendant deux heures, la solution est inodore et par refroidissement il cristallise de belles paillettes de sulfamide identifiées comme précédemment. La solution évaporée à sec donne un résidu qui dégage SO_2 et CH_2O en milieu acide et qui est du bisulfite formaldéhyde.

Ethérification de la méthylol-sulfamide.

Ces essais ont été faits avec l'alcool éthylique en présence d'acide sulfurique concentré, ou de chlorure de zinc, ou de chlorure ferrique; de même avec l'alcool n. butylique en présence d'acide sulfurique et de chlorure de zinc. Le méthylol a été dissous au bain-marie dans l'alcool considéré et lorsque la dissolution est complète on ajoute l'agent de condensation.

On engage dans un premier essai pour 1 gr. de méthylol 25 cm³ d'alcool à 99% et 2 cm³ d'acide sulfurique concentré à 98%. Au moment de l'addition il y a brunissement et formation d'odeur d'éthyl-formal très prononcée. On chauffe pendant 1/4 heure au reflux puis on laisse refroidir. Il n'y a pas dans ces conditions de cristallisation vu le grand excès d'alcool. En versant la masse dans l'eau glacée, il se forme de suite un trouble abondant qui peu à peu devient cristallin. Après une nuit de repos on filtre et on obtient une substance en fines aiguilles plattes fondant à 132°, point de fusion qui remonte à 165° par recristallisation dans l'eau et extraction de la sulfamide également présente par l'alcool à froid.

Dans un deuxième essai on a opéré sur 6 gr. de méthylol et 50 cm³ l'alcool absolu desséché sur du sulfate de cuivre anhydre; après dissolution au bain-marie on ajoute 30 cm³ d'acide sulfurique concentré. Après un quart d'heure de chauffe, on laisse refroidir le liquide. Dans ces conditions, il se forme un produit cristallisé en longues aiguilles fondant à 165°, identiques aux précédentes. Les solutions surnageantes renferment des quantités notables d'éthyl-formal qui vont en augmentant avec la durée de chauffe. Dans d'autres essais nous avons également essayé d'éviter cette réaction accessoire par addition d'acétate de sodium qui substitue l'acide orga-

nique à l'acide minéral, mais ceci complique la réaction et la purification du produit, et n'a pas donné de résultats plus intéressants. Les solutions riches en éthyl-formal sont distillées. Il passe une première fraction qui distille à 62° à 78° (éthyl-formal presque pur) puis l'alcool à 79-80°. L'éthyl-formal est identifié par son point d'ébullition et sa réaction caractéristique avec la phlorogluscine chlorhydrique. La quantité d'éthyl-formal va en augmentant avec la durée de chauffe, tandis que la quantité de produit fondant à 165° va en diminuant et atteint 80% au maximum de la quantité de formaldéhyde présente dans la méthylol-sulfamide. Dosage de soufre, élément dont le pourcentage diffère le plus de la teneur des autres substances possibles, fait sur le produit fondant à 165°, a donné:

I. Substance pesée	= 0.3216 gr.	II. 0.0653 gr.	III. 0.0732 gr.
Poids $BaSO_4$	= 0.4091 gr.	0.0842 gr.	0.0930 gr.
S trouvé	= 17.47%	17.71%	17.45%
S calculé	= 17.49 pour le dimère 165°		$(C_7H_7SO_2—N=CH_2)_2$

Un essai de mélange de ce produit et de dimère F° = 165° obtenu selon Magnus-Lévy a montré l'identité des deux produits.

En opérant avec le chlorure de zinc anhydre, nous avons eu des réactions analogues. 3 gr. de méthylol préparé selon les indications du brevet 403.718 de v. Heyden sont dissous dans 50 cm^3 d'alcool à 99.8% au reflux au bain-marie, lorsque tout est dissout on y ajoute 3 gr. de $ZnCl_2$ et on continue à chauffer une heure. L'odeur d'éthyl-formal se fait nettement sentir au bout de peu de temps et la masse jaunit légèrement. A froid il se forme 2.3 gr. de paillettes blanches (aiguilles plattes et fines) qui sont lavées abondamment pour éliminer le sel de zinc et qui fondent, après recristallisation dans l'alcool, à 165°, identiques aux précédentes. Le rendement est de 75%. La marche de la réaction est donc la même dans les deux cas.

Si nous remplaçons $ZnCl_2$ par $FeCl_3$ anhydre en employant les mêmes proportions, la réaction est encore la même. Le méthylol en solution dans l'alcool absolu bouillant est traité par 3 gr. de chlorure ferrique anhydre, en continuant à chauffer pendant 4 heures. Par refroidissement il cristallise de fines aiguilles fondant à 165°, encore identiques aux précédentes. L'odeur d'éthyl-formal est également très prononcée dans ce cas.

Dans le cas de l'alcool n. butylique en milieu d'acide sulfurique concentré, nous avons employé le même mode opératoire.

10 gr. de méthylol sont additionnés de 100 cm^3 d'alcool n. butylique redistillé (E = 116°) et chauffés au bain-marie. Il y a bientôt dissolution complète et on y ajoute 10 cm^3 d'acide sulfurique à 96%. La masse brunit légèrement et il se dégage une forte odeur de formal-butylique; après un quart d'heure de chauffe, on laisse refroidir. Il se forme alors peu à peu deux couches dans l'alcool et un produit solide. Par décantation on sépare les deux couches dont l'une est alcoolique (la supérieure) et l'autre aqueuse (l'inférieure). La couche supérieure par distillation fractionnée donne une première fraction passant avant 90°, très faible, mais a forte odeur de formal-butylique; puis une fraction importante à 91° à 92° et finalement une fraction à 116° formée d'alcool n. butylique. La fraction 91° à 92° semble être un azéotrope eau-alcool butylique; il existe en effet un azéotrope eau-alcool n. butylique bouillant selon la littérature à 92,25°, peu à peu cette fraction se sépare à nouveau en deux couches: la nouvelle couche supérieure ayant une densité d = 0.8052 correspondant à l'alcool butylique, l'inférieure aqueuse ayant une densité d = 0.9099. Celle-ci traitée par Na_2CO_3 ou $CaCl_2$ anhydre redonne uniquement de l'alcool butylique; ce n'était donc qu'une solution aqueuse d'alcool n. butylique. Si on laisse refroidir la solution butylique résidu de distillation, séché sur Na_2CO_3 ou $CaCl_2$, il cristallise un produit fondant à 165° identique au précédent.

Dosage de soufre:

I. Substance pesée	= 0.2759 gr.	II. 0.1127 gr.
Poids $BaSO_4$	= 0.3421 gr.	0.1409 gr.
S trouvé	= 17.08%	17.17%
S calculé	= 17.49% pour le dimère $(C_7H_7SO_2—N=CH_2)_2$.	

Dans certains cas nous avons pu isoler de petites quantités de méthylène-di-p-toluène-sulfamide isolée par dissolution dans les alcalis et reprécipitation par un acide dilué; après recristallisation dans l'alcool méthylique son point de fusion était de 151° et en mélange avec la méthylène-di-p-toluène-sulfamide, il reste invariable.

Condensation du méthylol avec l'ortho-nitro-phénol.

Ce sessais ont été faits en employant comme agent de condensation l'acide sulfurique concentré et en appliquant le mode opératoire d'Einhorn.

15 gr. d'o-nitrophénol pulvérisés au mortier sont mélangés intimement avec 12 gr. de méthylol et introduits par petites portions dans 80 gr. d'acide sulfurique concentré refroidi extérieurement par un mélange réfrigérant. On agite pendant deux heures; il y a dissolution parfaite et on laisse reposer. Le lendemain il y a prise en masse totale. On verse sur la glace et on filtre après plusieurs heures d'agitation. Il se forme un précipité abondant jaune clair finement cristallisé et à odeur d'o-nitrophénol. Cohobé à l'alcool au bain-marie une faible partie entre en solution, la majeure partie 80-90% reste insoluble et fond brute vers 220°. Par recristallisation dans le xylène on aboutit à de belles aiguilles jaune brun fondant à 220°. Un essai de Lassaigne montre l'absence complète de soufre et la présence d'azote. Le produit en question n'est donc pas un produit de condensation entre méthylol et o-nitrophénol, mais plutôt entre formaldéhyde et o-nitrophénol.

Dosage d'azote:

I. Substance pesée = 0.1518 gr. II. 0.2658 gr.
N = 13,0 cm³, t = 19°, H = 738 N = 22.8 cm³, t = 19°, H = 738
N trouvé = 9.51% 9.52%
N calculé = 8.28% pour le produit de condensation o-nitro-phénol + méthylol : $C_7H_7SO_2NH—CH_2—C_6H_3(NO_2)(OH)$.

N calculé = 9.52 % pour le produit de condensation o-nitro-phénol + formaldéhyde : $(HO)(NO_2)C_6H_3—CH_2—C_6H_3(NO_2)(OH)$. Dioxydinitro-diphénylméthane.

Dosage de C et H:

Substance pesé = 0.1432 gr.
Poids CO_2 = 0.2873 gr.
C trouvé = 54.70%
C calculé = 54.68%

Poids H_2O = 0.0632 gr.
H trouvé = 4.72%
H calculé = 4.65% pour le produit de condensation o-nitrophénol + formaldéhyde:
$(HO)(NO_2)C_6H_3—CH_2—C_6H_3(OH)(NO_2)$ tandis que le produit de condensation méthylol + o-nitrophénol:
$C_7H_7SO_2—NH—CH_2—C_6H_3(NO_2)(OH)$ a 52.38% C et 4.05% H.

Un semblable produit est mentionné dans la littérature [43]), il est décrit comme fondant avec décomposition, ce

[43]) Friedlænder: D. R. P. III p. 77 et Helvetica chimica acta Vol. 14 (1931).

que nous avons d'ailleurs signalé dans la partie précédente. Nous avons alors essayé de l'acétyler. Le dioxy-dinitro-diphényl-méthane est assez résistant à l'acétylation; on le dissout à chaud au reflux dans l'anhydride acétique, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique. Lorsque la solution est parfaite, on ajoute du chlorure d'acétyl et on cohobe pendant quatre heures au reflux au bain-marie. Par refroidissement, il cristallise lentement de petites aiguilles agglomérées jaunes claires, et fondant à 185°, ne donnant plus de coloration jaune orangé avec les alcalis.

Dosage d'azote:

Substance pesée = 0.1119 gr.
N = 7.5 cm³, t = 21°, H = 748 mm.
N trouvé = 7.43%
N calculé = 7.49% pour le dioxy-dinitro-diphényl-méthane diacétylé : $(CH_3OCO)(NO_2)C_6H_3—CH_2—C_6H_3(NO_2)(OCOCH_3)$.

Dosage des groupes acétylés:

La saponification se fait au mieux par l'acide sulfurique à 50% et en distillant l'acide acétique, puis on titre à la soude.

Substance pesée = 0.2100 gr.
NaOH n/5 employé = 54.2 cm³

CH_3COOH trouvé = 31%, calculé 32% pour la formule ci-dessus.

La réaction entre o-nitrophénol et méthylol donne encore d'autres produits; en effet si l'on concentre lentement l'extrait alcoolique du début au bain-marie et qu'on le laisse suffisamment longtemps au repos, il y a peu à peu cristallisation d'aiguilles fines F = 165° formées de dimère. Les eaux-mères alcooliques restantes évaporées à sec ont donné une huile qui par refroidissement s'est pris en masse. Traitée au benzène au reflux, elle se dissout à l'exception d'une très petite quantité, par refroidissement de la solution il cristallise des quantités abondantes de sulfamide (10 gr.). On purifie celle-ci par dissolution à froid dans l'acétate d'éthyle et reprécipitation par addition de ligroïne. Ceci montre bien que la réaction de décomposition est prédominante. Lorsqu'on évapore la solution benzénique l'o-nitrophénol, qui n'a pas réagi, précipite F = 44°.

Condensation du méthylol avec le para-nitro-phénol.

10 gr. de p-nitrophénol sont dissous dans 50 cm³ d'acide sulfurique concentré et refroidis dans un mélange réfrigé-

rant. On y introduit 10 gr. de méthylol pulvérisé par petites fractions et en agitant constamment. Il y a dissolution et on continue à agiter au moins pendant une heure en laissant progressivement la température redevenir normale, on laisse reposer deux jours et il se forme peu à peu une légère couche cristalline. On verse goutte à goutte dans la glace en agitant vigoureusement; il précipite une masse grise que l'on filtre et sèche. Pour purifier cette masse, on la cohobe au benzène à la température du bain-marie en évitant de chauffer trop fortement. On filtre et répète cette opération une ou deux fois. Nous avons ainsi d'un côté l'extrait benzénique renfermant l'excès de p-nitrophénol, qui en recristallise facilement F = 111°, et la sulfamide en petites quantités; et de l'autre côté le résidu insoluble dans le benzène. Ce dernier est extrait par l'acétate d'éthyle au reflux au bain-marie. De la solution d'acétate d'éthyle, il précipite un produit blanc qui a un point de fusion de 165° formé de dimère. Dans ce cas nous n'avons pu isoler de produits provenant de l'action de la formaldéhyde libérée sur le p-nitrophénol qu'en quantités très faibles. On le trouve comme résidu de l'extraction à l'acétate d'éthyle. La sulfamide résultant de la décomposition du méthylol se retrouve en partie dans la solution benzénique à côté du p-nitrophénol.

Condensation du méthylol avec le β-naphtol.

Un premier mode opératoire a montré qu'en dissolvant: 10 gr. de méthylol et 10 gr. de β-naphtol dans 50 cm³ d'alcool à 96%, en y ajoutant 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et en chauffant 5 à 6 heures au reflux au bain-marie, il y a peu à peu formation de belles aiguilles d'un produit peu soluble dans l'alcool, qui est filtré lorsque la solution est suffisamment refroidie. Ce corps brut fond à 190°. En même temps, nous observons une odeur nette d'éthyl-formal; il y a par suite coupure partielle du méthylol en sulfamide et formaldéhyde. Si on concentre lentement la solution alcoolique rouge cerise, il cristallise du dimère en petites quantités correspondant à environ 5% du méthylol engagé, puis un produit qui est un mélange de plusieurs substances, d'où nous pouvons facilement extraire de la sulfamide et du b-naphtol par l'eau chaude.

Il vaut cependant mieux après avoir séparé le dimère par filtration, verser la solution alcoolique tiédie dans l'eau. Il se forme une émulsion, et par refroidissement, une masse solide rose claire qui est séchée puis traitée à l'éther. Par cette extraction on enlève les parties colorées en rouge. Après avoir

séché cette solution sur $CaCl_2$, on évapore sous vide et on obtient ainsi une masse rose qui a une très grande solubilité à froid dans les solvants organiques, mais qui est peu soluble dans CCl_4. En extrayant au reflux par ce solvant à la température du bain-marie, on obtient un produit légèrement rose fondant à 180°. Par une recristallisation de ce produit dans CCl_4, le point de fusion remonte à 183°; mais ce corps n'est pas encore pur. Par une nouvelle recristallisation dans le benzène, on l'obtient enfin sous forme d'aiguilles blanches inodores, très solubles dans l'alcool et l'éther, l'acétate d'éthyle; le point de fusion du produit pur est 191°. Un mélange de ce corps et de celui précédemment obtenu montre une forte dépression du point de fusion à 151°, les deux produits ne sont donc pas identiques. Un essai de Lassaigne fait sur les deux corps montre l'absence de soufre et d'azote; nous n'avons donc pas de produit de condensation entre méthylol et β-naphtol.

En faisant une seconde série d'essais, mais en milieu sulfurique, et en opérant sur 10 gr. de méthylol dissous dans 30 cm^3 d'alcool et en y ajoutant 10 gr. de b-naphtol et 10 gouttes d'acide sulfurique, on a immédiatement en chauffant au bain-marie une forte coloration rouge cerise; après un quart d'heure de chauffe, il cristallise des aiguilles identiques à celles obtenues en milieu chlorhydrique et fondant à 198°. Il cristallise également du dimère qui se trouve en partie mélangé au produit précédent. Par coulage dans l'eau de la solution restante, il précipite environ 70% des produits engagés sous forme d'une substance pulvérulante rose en partie émulsionnée; on extrait et purifie comme précédemment et on arrive au même produit. Ici nous l'obtenons en quantités beaucoup plus grandes qu'en milieu chlorhydrique, il fond à 190°. Nous obtenons donc dans cette condensation deux produits principaux, l'un avec d'assez mauvais rendements (2 à 3%) fondant à 198°, l'autre prédominant (50 à 60%) fondant à 190-191°. Ces deux corps sont des produits de condensation de la formaldéhyde avec le b-naphtol.

L'analyse du produit fondant à 198° a donné:

Dosage de C et H:

I. Substance pesée	= 0.0993 gr.	II. 0.0912 gr.	III. 0.0513 gr.
Poids CO_2	= 0.3300 gr.	0.3025 gr.	0.1664 gr.
(Poids H_2O	= 0.0642 gr.	0.0504 gr.	0.0325 gr.)
C trouvé	= 90.63%	90.46%	88.46%
C calculé	= 89.7% pour le dinaphtoxanthène.		
(H trouvé	= 6.90%	6.14%	7.03%)
H calculé pour $C_{21}H_{14}O$	= 5.90%		

Les grandes difficultés de purification expliquent le manque de rigueur des résultats analytiques (H).

D'autre part, traité avec l'oléum ou l'acide sulfurique concentré, notre corps donne la coloration bleu-vert de ce produit et il est insoluble dans les alcalis.

Notre deuxième produit F = 191° ne dégage pas de formaldéhyde par action d'acide sulfurique à 50% à l'ébullition et ne réagit pas avec la phlorogluscine acide; par acétylation, en le chauffant au reflux avec du chlorure d'acétyl au bain-marie, il donne par refroidissement de belles aiguilles blanches F = 214° de diacétyl-dinaphtol-méthane. C'est donc le dinaphtol-méthane et non le formal du b-naphtol.

Condensation entre méthylol et naphtol AS.

5 gr. de méthylol ont été dissous dans 50 cm³ d'alcool à 96% en chauffant au reflux au bain-marie. On y ajoute 3 gr. de naphtol AS et 3 cm³ d'HCl concentré. Après 5 heures de chauffe, on arrête la réaction et l'on filtre à chaud la majeure partie du naphtol AS qui ne s'est pas dissout; par refroidissement de la solution alcoolique, il cristallise de petites quantités de sulfamide. Le reste précipite totalement par dilution par l'eau. La masse blanche que l'on obtient alors est extraite à l'acétate d'éthyle; il reste de très petites quantités de produit jaune insoluble qui seront étudiées plus loin. La solution d'acétate d'éthyle diluee par la ligroïne, n'abandonne que de la sulfamide F = 137°.

Dans un autre essai nous avons employé la pyridine comme solvant: 15 gr. de méthylol (1 mol.) sont dissous dans 75 cm³ de pyridine et on y ajoute 20 gr. de naphtol AS F = 244° (1 mol.); on chauffe 4 heures au reflux. Il se forme peu à peu une solution jaune-brune et il reste de petites quantités de naphtol AS qui ne se dissolvent pas et qui sont filtrées à chaud. Après refroidissement, on verse dans l'eau légèrement acide pour éliminer la pyridine il reste alors une masse poudreuse brune. Après extraction à l'alcool, pour éliminer la sulfamide, cette masse ne renferme pas de soufre d'après l'essai de Lassaigne. Il ne s'agit donc pas d'un produit de condensation entre le méthylol et le naphtol AS. Nous avons donc supposé avoir affaire aux produits décrits par Brass et Sommer et nous avons extrait le produit brut par la soude caustique à 30%. Il se forme de suite une solution fortement colorée en jaune citron. On décante et l'on recommence l'extraction à trois reprises; la dernière solution n'est que très peu colorée. Après avoir réuni les liquides d'extraction, on

les traite par l'acide sulfurique à 10%. Il précipite un produit légèrement jaune et on répète cette purification par la soude et l'acide à trois reprises; finalement on obtient un produit pulvérulent blanc jaunâtre qui est d'après Brass et Sommer le dérivé méthanique du naphtol AS fondant à 266° avec décomposition (nous avons trouvé un léger écart avec cet auteur 260° au lieu de 266°) mais la purification est difficile vu l'insolubilité du produit.

Dosage d'azote:

Substance pesée	= 0.1503 gr.
N = 7.10 cm³, t	= 18°, H = 747 mm
N trouvé	= 5.3%
N calculé	= 5.2% pour $C_{35}H_{26}O_4N$

Ce corps est le produit principal de la réaction, on en obtient 16 gr. soit 80% du naphtol AS engagé; il reste indépendamment de cela un produit insoluble dans tous les solvants. Ce corps n'a pas été étudié plus à fond; il semble identique au second produit obtenu par Brass et Sommer. Le produit fondant à 260° est caractérisé par la couleur rouge qu'il donne avec l'acide sulfurique concentré à chaud que ne donne pas le second produit. De même il est soluble dans les alcalis et possède un point de fusion. Là encore la réaction de destruction du méthylol est prépondérante et nous n'avons pas observé la formation de produits de condensation.

Condensation de diéthylamine et de méthylol.

5 gr. de méthylol sont dissous dans 20 cm³ d'alcool et additionnés de 2.5 gr. de diéthylamine en solution commerciale à 40% (8 cc). Il y a de suite un fort brunissement de la solution et une élévation de température, on laisse reposer une nuit, puis on chauffe une heure au reflux au bain-marie et on évapore à sec. Il reste alors une huile jaune qui se prend rapidement en masse. Cette masse est dissoute dans l'acide acétique, il reste un résidu qui est filtré. La solution acétique est neutralisée par du carbonate de sodium en refroidissant fortement et l'on extrait les substances ainsi mises en liberté par l'éther. On obtient alors un produit huileux qui se prend bientôt en masse fondant vers 90°. Ce produit devrait être le produit de condensation attendu. Nous n'avons pu en extraire que de la sulfamide par l'acétate d'éthyle et la ligroïne. Nous avons également, selon un second processus, traité directement la sulfamide avec la formaldéhyde et la diéthylamine. Pour cela, on dissout 10 gr. de para-toluène-sulfamide F = 137° dans l'alcool méthylique et on additionne de 6.3 gr.

de formaldéhyde à 40%. Il y a de suite élévation de température et léger brunissement. Après un jour de repos, on chauffe une heure au reflux au bain-marie et on traite comme précédemment. Dans ces conditions on obtient aussi un faible résidu insoluble dans l'acide acétique dilué formé de dimère. L'identité de ce dernier a été établie par dosage de soufre.

Dosage de soufre:

Substance pesée	= 0.1845 gr.
$BaSO_4$ trouvé	= 0.2302 gr.
S trouvé	= 17.12%
S calculé	= 17.49% pour le dimère

La portion soluble dans l'acide acétique neutralisée exactement et extraite à l'éther conduit à un produit fondant à 90° comme précédemment qui devrait être le produit attendu.

Mais dans ce cas comme dans l'autre, il nous a été impossible de le purifier et de l'obtenir sous une forme bien définie. Il se dégage toujours une odeur de diéthylamine et dans tous les essais de purification que nous lui avons fait subir il précipite sous forme d'une huile jaune-brune indistillable sous vide ou à pression ordinaire. Par traitement à l'eau bouillante, cette substance se coupe en sulfamide cristallisant sous forme de paillettes nacrées caractéristiques. Dans la solution, il reste des gouttelettes huileuses se prenant rapidement en masse par refroidissement et dégageant une odeur d'amine. La réaction de condensation semble avoir lieu pour la diéthylamine mais on ne peut affirmer qu'il y ait réellement condensation; nous aurions plutôt en mains un produit de combinaison ou d'addition extrêmement lâche.

Condensation du méthylol avec la pipéridine.

3 gr. de méthylol sont dissous dans l'alcool méthylique et traités par 2.5 cm^3 de pipéridine. Il y a de suite élévation de température. La solution est laissée une nuit, puis chauffée au reflux pendant quatre heures environ. Par évaporation de l'alcool, il reste une huile peu fluide qui bientôt se prend en masse surtout lorsqu'elle est conservée à basse température. Le produit brut ainsi obtenu fond à 126° et il est insoluble dans l'eau. Traité par l'acide acétique à 50% en vue de le purifier, il se dissout facilement en laissant un insoluble extrêmement faible. Dans la solution acétique abondonnée une nuit, il cristallise des aiguilles en petites quantités; après séparation on neutralise par du carbonate à basse température. Il se forme des grumeaux jaunâtres que l'on extrait à l'éther et on chasse l'éther par évaporation. Il reste une huile qui ne tarde pas à se solidifier. Cette masse recristallisée dans une

faible quantité d'acétate d'éthyle nous a conduits parfois à de belles paillettes nacrées de sulfamide. Les aiguilles insolubles qui se sont déposées dans l'acide acétique fondent à 165° identiques au dimère. Elles ont donné à l'analyse:

I. Substance pesée	= 0.1075 gr.	II. 0.0873 gr.
$BaSO_4$ pesé	= 0.1362 gr.	0.1056 gr.
S trouvé	= 17.51%	17.45%
S calculé	= 17.49% pour le dimère F = 165°.	

Selon un second mode opératoire nous avons traité: 1 molécule de sulfamide (17 gr.) avec une molécule de formaldéhyde (7 cm³ à 40%) et une molécule de pipéridine (8 gr.) en milieu alcoolique. Il y a élévation de température et fort jaunissement comme dans le cas précédent; après cohobage de 4 heures et repos d'une nuit, on évapore l'alcool. Dès lors, la solution présente les mêmes phénomènes que précédemment; traitée par l'acide acétique dilué en vue de purification, il y a séparation de petites quantités de dimère. Par extraction de la solution neutralisée, à l'éther, il reste une huile se prenant rapidement en masse. Comme dans le cas de la diéthylamine, on peut y mettre en évidence la présence de sulfamide, mais on n'obtient pas d'autres espèces chimiques définies.

Il semblerait donc que là encore le méthylol ait réagi mais il nous a été impossible d'aboutir à un produit pur. Dans l'un et l'autre cas d'ailleurs (diéthylamine et pipéridine) le produit de condensation se formerait avec des rendements très faibles, la réaction de destruction du méthylol en sulfamide étant prédominante. La répétition de ces essais en modifiant certaines conditions opératoires n'a pas conduit à d'autres résultats. Dans certains cas nous avons eu de petites quantités de méthylène-di-p-toluènesulfamide F = 154°.

Benzoylation du méthylol.

Nous avons opéré, selon un premier mode opératoire, d'après Schotten-Baumann. On traite une suspension de méthylol dans l'eau goutte à goutte par le chlorure de benzoyle en veillant à ce que le milieu reste alcalin. Nous obtenons ainsi une masse cristalline fondant brute à 105°, très facilement soluble dans l'alcool, en presque totalité. Par cristallisation fractionnée, on en retire de l'acide benzoïque et de la sulfamide.

D'autre part, on mélange 5 gr. de méthylol, 10 cm³ de chlorure de benzoyle et 40 cm³ de pyridine, il y a de suite une élévation de température et un fort brunissement. La réaction se poursuit seule à température ordinaire pendant

deux heures, puis on chauffe pendant deux nouvelles heures au bain-marie. Le mélange est versé dans l'eau glacée et acidifié par l'acide sulfurique. Par extraction à l'éther et évaporation de ce solvant, il reste une huile brune qui se prend bientôt en masse; celle-ci est extraite à froid par l'alcool pour en éliminer les traces d'acide benzoïque et de sulfamide, puis recristallisée dans l'alcool bouillant. Il cristallise alors des paillettes fondant à 143°. La purification plus poussée de ce produit est assez difficile; néanmoins on arrive par des recristallisations dans l'alcool bouillant à faire remonter le point de fusion à 151°. Le rendement en produit benzoylé est très faible de l'ordre de 3 à 4% de la théorie.

Nous avons également fait des essais de benzoylation sur le diméthylol. Celui-ci étant de contexture plus ou moins résineuse, nous l'avons d'abord dissout dans le chloroforme, puis nous ajoutons du chlorure de benzoyle et de la soude diluée en agitant violemment. Cette méthode n'ayant pas conduit aux résultats cherchés, nous avons remplacé le chloroforme par la pyridine.

Le diméthylol résineux est dissout à la température du bain-marie dans la pyridine; on y ajoute un léger excès de chlorure de benzoyle, on chauffe au reflux pendant 4 heures. Il y a dégagement de formaldéhyde et la solution devient brun foncé. Par évaporation de la pyridine sous vide, il reste une masse visqueuse brune légèrement fluorescente. Traitée par l'eau, elle se transforme en grumeaux roses à odeur spéciale fondant vers 70°, soluble dans l'éther, l'acétate d'éthyle, le benzène et relativement peu soluble dans l'alcool. Pour séparer les dernières traces de pyridine, nous avons tenté l'entraînement à la vapeur d'eau, mais dans ces conditions il y a décomposition totale avec formation de sulfamide et d'acide benzoïque. Nous avons alors traité le produit rosé par l'eau acidulée qui enlève l'excès de pyridine. On reprend à l'éther la partie insoluble dans l'eau acidulée, on chasse l'éther et extrait à froid par l'alcool à 96% qui laisse un résidu blanc insoluble dans ce solvant à froid. Recristallisé dans l'alcool bouillant après cohobage au bain-marie, il fond à 151° et se présente en fines tablettes. Ce produit est identique au précédent. Cette substance ne dégage pas de formaldéhyde par chauffage avec les acides, le point de fusion 151° étant le même que celui de la sulfamide benzoylée, nous avons préparé ce corps et pris le point de fusion du mélange qui reste constant, par suite le corps obtenu est de la sulfamide benzoylée.

Dosage d'azote par Kyeldahl:

Substance pesée = 0.4337 gr.
HCl n/5 absorbé = 7.46 cm^3
N trouvé = 4.8%
N trouvé = 5% pour $C_7H_7SO_2—NH—COC_6H_5$.

Dosage de soufre:

Substance pesée = 0.1942 gr.
Poids $BaSO_4$ = 0.1598 gr.
S trouvé = 11.36%
S calculé = 11.6% pour $C_7H_7SO_2—NH—COC_6H_5$.

Oxydation du méthylol.

15 gr. de bichromate de potassium sont mélangés en agitant avec 12.5 gr. d'acide sulfurique et 75 cm^3 d'eau et on y introduit 11.5 gr. de méthylol par petites portions. Dans le cas de la benzamide, Einhorn a constaté une forte élévation de température. Dans notre cas au contraire il faut chauffer à 50° pour que la température se maintienne un certain temps. Si la réaction se passait dans les mêmes conditions qu'avec la benzamide, il devrait y avoir séparation en deux couches et formation d'huile. Ici le méthylol ne semble pas entrer en réaction. Après 6 heures d'agitation, on sépare le liquide surnageant des parties restées inattaquées et on le sépare soigneusement de quelques grumeaux bruns qui sont rassemblés au fond du ballon et qui paraissent être le produit attendu ou sa combinaison chromique. Ces grumeaux fondent à 152° et se décomposent lentement par l'eau en donnant une solution jaune-brun, et du dimère. Les autres cristaux séparés par lavage ont conservé le point de fusion du produit de départ et sont souillés de sulfamide résultant vraisemblablement de la décomposition du méthylol.

En répétant le même processus mais à température plus élevée et avec la solution de Beckmann, il y a un fort brunissement et en même temps formation de grumeaux bruns beaucoup plus abondants que dans le cas précédent. En extrayant et en cohobant assez longtemps avec de l'alcool, on obtient par refroidissement le dimère. Il semble donc que sous l'influence de l'acide sulfurique, le méthylol se transforme plus aisément en dimère qui lui ne réagit plus. La nature des grumeaux bruns, d'ailleurs en quantité insignifiante, n'a pu être éclaircie.

Nous avons alors eu recours à un autre mode, en employant l'acide chromique CrO_3 en milieu sulfurique.

5 gr. de CrO_3 sont dissous dans 20 cm^3 d'eau et on y ajoute 20 gr. d'acide sulfurique et peu à peu en refroidissant

par de la glace, 5 gr. de méthylol. Il y a petit à petit formation de grumeaux bruns. La réaction devient plus vive si l'on diminue la quantité d'eau. Il y a élévation de température jusque vers 40° et on laisse refroidir. Par extraction à l'éther, nous obtenons une solution brune et il reste un résidu cristallin, qui par recristallisation dans l'alcool s'est montré être le dimère F = 165°. Là encore l'acide sulfurique transforme la majeure partie du méthylol en dimère.

Nous avons alors songé à supprimer complètement l'acide sulfurique en n'employant que l'acide chromique en solution dans très peu d'eau.

10 gr. CrO_3, 10 gr. d'eau et 6 gr. de méthylol sont mélangés en refroidissant et en agitant; la réaction est marquée par une faible élévation de température. Lorsqu'elle paraît terminée, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique et immédiatement se déclanche une réaction très brutale, provoquant une ébullition vive du mélange. Dans ces conditions après avoir versé dans l'eau et extrait à l'éther, il ne reste que de la sulfamide F = 137°, qui est purifiée par dissolution dans l'acétate d'éthyle et dilution de cette solution par la ligroïne. A l'essai de mélange avec de la sulfamide pure, le point de fusion n'est pas déprimé.

Réactions de l'anhydroformaldéhyde-para-toluènesulfamide dimère F = 165° $(C_7H_7SO_2—N=CH_2)_2$.

Dans les chapitres précédents, nous avons vu l'action des acides, de l'eau, des alcalis, de la chaleur, de l'acide cyanhydrique naissant et de l'hydrogène. Nous n'y reviendrons donc pas.

Réactions de l'anhydroformaldéhyde-para-toluènesulfamide trimère F = 236°.

Ici encore nous ne revenons pas sur l'action de l'eau et des acides; mais nous examinerons au sujet du trimère la préparation de l'acétylsulfamide.

Préparation de la monoacétylsulfamide:

$$C_7H_7SO_2-NH-COCH_3.$$

Par une cuisson prolongée avec l'acide acétique glacial en excès, le trimère se dissout et ne cristallise plus. En coulant dans l'eau glacée, il se forme une émulsion qui laisse bientôt déposer un produit solide, comme dans le cas du méthylol et du dimère. Ce produit filtré est plus ou moins visqueux; on l'extrait à l'éther, on chasse ce solvant et par recristallisation dans l'alcool dilué on obtient des cristaux

de sulfamide monoacétylée, pas encore absolument pure fondant à 126°.

On arrive plus aisément encore au produit acétylé en traitant le trimère à chaud par l'anhydride acétique; il y a dissolution parfaite et il ne cristallise rien par refroidissement. Par coulage dans l'eau, cette solution donne également une huile.

Quelle que soit leur provenance, ces huiles sont extraites à l'éther. Par concentration de la solution éthérée, il cristallise la majeure partie du produit de réaction, surtout si l'on amorce par frottement des parois du vase.

Ce produit est incolore et fond à 126°, puis par recristallisation dans l'alcool on obtient enfin une substance pure fondant à 139°.

Dosage des groupes acétyle:

Ce dosage a été fait en chauffant la substance avec de l'acide phosphorique, puis en titrant à la soude:

I. Substance pesée	= 0.2052 gr.	II. 0.1278 gr.
NaOH n/5,	f — 0.8952 : 5.24 cm^3	3.21 cm^3
CH_3COOH trouvé	= 27.42%	27.15%

CH_3COOH calculé = 27.1% pour la sulfamide monoacétylée: $C_7H_7SO_2—NH—COCH_3$.

Nous avons par ailleurs cherché à acétyler directement la sulfamide. Lorsqu'on traite la sulfamide par l'acide acétique glacial en excès, on obtient une dissolution soit par chauffage d'une heure au reflux, soit par cohobage de 4 à 6 heures. Après séparation de la sulfamide inattaquée et coulage dans l'eau, on obtient une émulsion que l'on peut résoudre comme précédemment et d'où l'on tire la sulfamide monoacétylée.

Lorsque par ailleurs la sulfamide monosodée et le chlorure d'acétyle sont mis en contact, on observe une réaction très vive, avec très forte élévation de température; on laisse reposer une heure et on verse dans la glace. Il se forme un produit huileux qui se rassemble et durcit; brut il fond à 120° après recristallisation dans l'acétate d'éthyle, on obtient de fines aiguilles, F = 139°, c'est l'acétylsulfamide.

D. *Di-p-toluène-sulfonyle-méthylène-diamine.*

Nous ne décrirons ici que les modes opératoires des principales réactions de la di-p-toluènesulfonyle-méthylènediamine. Ce sont:

Dérivé sodé de méthylène-di-p-toluènesulfamide.

Nous avons soumis la méthylène-di-p-toluènesulfamide F = 154° à l'action d'un fort excès de soude caustique à 30% ou de méthylate de Na. Il y a dissolution lente et formation de tablettes brillantes à froid qui se décomposent à chaud, lavées rapidement, elles ont les propriétés suivantes:

Très facilement solubles dans l'eau froide, donnant une solution fortement alcaline à la phénolphtaléine. Traitées par de l'acide sulfurique à 50%, elles dégagent de la formaldéhyde en formant de la p-toluènesulfamide.

Dosage de Na:

a été fait par acidimétrie.

Substance pesée = 0.1755 gr.
H_2SO_4 n/10 employé = 9.8 c m^3
Na trouvé = 11.32%

Na calculé pour une méthylène-di-p-toluènesulfamide-di-sodée = 11.44%

$(C_7H_7SO_2—NNa)_2CH_2$

Dosage de formaldéhyde:

Substance pesée = 0.1431 gr.
Iode n/10 absorbé = 4.3 cm^3
CH_2O trouvé = 4.5%

CH_2O calculé pour une méthylène-di-p-toluènesulfamide-di-sodée = 7.5%

Le produit semble être souillé de p-toluènesulfamide-di-sodée.

Une autre méthode d'obtention du dérivé sodé de méthylène-di-p-toluènesulfamide consistait à partir de méthylène-di-p-toluènesulfamide en solution dans le toluène et à traiter cette solution par du sodium en chauffant au reflux. Il se forme les mêmes tablettes, exemptes d'impuretés, à condition d'employer un peu moins que 2 Na pour une molécule de produit méthylénique. Si la chauffe est trop longue, la substance formée se décompose, il en est de même s'il y a un excès de sodium, donnant lieu à la formation de produits visqueux bruns.

Benzoylation de la méthylène-di-p-toluènesulfonyle-méthylènediamine.

I. Essai:

3.5 gr. (1/100 mol.) de produit pur fondant à 154° sont mis en suspension dans 50 cm^3 d'eau et 25 cm^3 de soude caustique n/1 (2/100 mol., très léger excès), le tout se dissout immédiatement. Nous ajoutons alors goutte à goutte 2.8 gr. de

chlorure de benzoyle fraîchement redistillé (2/100 mol.). Le mélange est ensuite mis sur la secoueuse pendant une heure en alcalinisant de temps à autre s'il est nécessaire. Le produit obtenu étant soluble dans les alcalis, nous pouvons en conclure qu'aucune réaction n'a eu lieu.

II. Essai:

1.5 gr. de produit pur sont dissous dans 10 gr. de pyridine redistillée et séchée sur KOH, on ajoute goutte à goutte 1.2 gr. de chlorure de benzoyle (2 mol.) et chauffe au bain-marie pendant deux heures puis on verse dans de l'acide sulfurique dilué (4n) et laisse refroidir, il se forme une huile brune et un précipité brun visqueux, on filtre et lave et reprend par de l'alcool éthylique ou méthylique et du noir animal; à froid il cristallise un produit blanc. Le filtrat extrait par de l'éther ne renferme que de l'acide benzoïque qui cristallise par évaporation de l'éther et fond à 122° et est soluble dans les alcalis. Par dilution de la solution alcoolique on n'obtient que de l'acide benzoïque et de la sulfamide benzoylée F = 147° (brut). Là encore nous n'avons pas observé la formation de produits insolubles dans les alcalis.

III. Essai:

1.5 gr. de produit sont mélangés à 1.2 gr. de chlorure de benzoyle pur et chauffés au bain de paraffine à 150° jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique, on laisse refroidir et traite par NaOH à 10% : une partie est soluble. On sépare ainsi l'acide benzoïque, la sulfamide éventuellement formée et le dérivé méthylénique qui n'aurait pas pris part à la réaction. Après une agitation mécanique de 1 heure avec la soude caustique à 10%, nous filtrons et recristallisons dans l'alcool méthylique (de grandes quantités de solvant sont nécessaires et le chauffage au reflux). Il se forme des tablettes du point de fusion 165°, dégageant de la formaldéhyde par traitement aux acides dilués à ébullition. Avec de l'acide sulfurique à 50% il n'y a pas dégagement de vapeurs acides pouvant provenir de l'acide benzoïque libéré. En mélange avec l'anhydro-formaldéhyde-p-toluènesulfamide dimère, il n'y a pas d'abaissement du point de fusion, donc identité.

Le chlorure d'acétyle réagit tout à fait de la même façon.

1.5 gr. de produit P° = 154° sont traités avec 10 gr. de chlorure d'acétyle (fort excès) et chauffés doucement au bain-marie. Il y a dissolution rapide, on laisse refroidir et verse dans la glace. Il se sépare une huile à froid qui est ensuite traitée par de la soude caustique à 10%. Une partie est soluble, on filtre et recristallise dans l'alcool méthylique. Le produit

cristallisé en tablettes ainsi obtenu fond à 165° et est identique au précédent. Les eaux mères alcalines sont acidifiées, il se forme un précipité qui est recristallisé dans le benzène et en mélange avec de l'acétyle p-toluènesulfamide F = 139°, il n'y a pas d'abaissement du point de fusion, donc formation d'acétylsulfamide (soluble dans les alcalis et dégageant de l'acide acétique par chauffage en présence d'acide sulfurique à 50%.

Des quantités de chlorure de benzoyle et de dérivé sodé, dans le rapport de 2 mol. du premier et 1 mol. du second sont mélangées. Il y a de suite une très forte élévation de température et par extraction à la soude à 10%, la majeure partie y est soluble (benzoyl-p-toluènesulfamide). Dans aucun cas nous n'avons pu isoler de façon nette un produit benzoylé de méthylène-di-p-toluènesulfamide.

Nous avons la même décomposition dans le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique, avec formation de p-toluènesulfamide acétylée F = 139° et de traces d'anhydro-p-toluènesulfamide dimère F = 165°. (Pas de vapeurs acides au tournesol en chauffant avec de l'acide phosphorique).

Dans le but d'obtenir la dibenzoyl-di-p-toluènesulfonyle-méthylène-diamine par d'autres voies, nous avons fait les essais suivants:

Action du benzènesulfochlorure sur la méthylène-dibenzamide.

10 gr. de méthylène-di-benzamide préparée selon Einhorn F = 201° sont traités goutte à goutte par 13.3 gr. de benzène-sulfochlorure et autant de soude caustique à 10% qu'il faut pour avoir une réaction légèrement alcaline et sont mis à agiter sur la secoueuse pendant 3 heures. Le produit blanc visqueux obtenu sent le benzène-sulfochlorure qui est séparé par pression sur assiette poreuse puis l'ammoniaque le transformant en sulfamide qui est finalement extraite à froid par l'alcool. Le produit final n'est autre chose que le produit de départ. Tous les essais que nous avons faits ont échoué et il est impossible par cette voie d'avoir une méthylène-dibenzène-sulfamide-bi-benzoylée.

Action de la formaldéhyde sur la p-toluènesulfamide-benzoylée.

I. Essai: milieu alcalin.

Aucune réaction n'a donné des produits insolubles dans la soude caustique.

II. Essai: milieu acide.

2.7 gr. de p-toluènesulfamide-benzoylée (1/100 mol.) sont mis en suspension dans 100 cm³ d'eau et additionnés de 4 cm³ d'acide chlorhydrique à 36% et de 7 cm³ de formaldéhyde à 37.5%. Nous chauffons doucement au bain-marie à 80°. Dans ces conditions le produit ne se modifie pas. Le point de fusion reste à 147° et en mélange avec le produit de départ il n'y a pas d'abaissement.

La même quantité de substance est alors dissoute dans 30 cm³ d'alcool éthylique à 96% et on ajoute les mêmes quantités d'acide chlorhydrique et de formol. En chauffant au reflux pendant 3 heures, nous constatons une forte odeur de diéthyl-formal. Après refroidissement et repos jusqu'au lendemain, il n'y a pas de précipitation, par dilution, à l'eau; il précipite encore le produit de départ. Il en est encore de même si nous doublons ou triplons la quantité d'acide chlorhydrique engagée.

III. Essai: milieu sulfurique.

Nous avons opéré sur les mêmes quantités de sulfamide benzoylée (2.7 gr.), qui sont dissous dans l'alcool éthylique et traités par 5 cm³ d'acide sulfurique concentré. Il y a formation rapide d'une huile. On laisse refroidir et traite par NaOH à 10%. La majeure partie y est insoluble: l'on recristallise dans l'alcool méthylique. Le produit ainsi obtenu fond à 165° et est identique à l'anhydro-formaldéhyde-sulfamide dimère; en mélange avec ce produit, le point de fusion reste invariable.

Condensation de méthylol-benzamide et de benzène-sulfochlorure.

6.5 gr. de méthylolbenzamide F = 104° préparés selon Einhorn en milieu alcalin sont mis en suspension dans l'eau et traités goutte à goutte par 8.2 gr. de benzène-sulfochlorure pur. La masse est mise sur la secoueuse après l'avoir alcalinisée par de la soude caustique à 10%. Peu à peu le benzène-sulfochlorure est transformé en une masse solide blanche qui est filtrée et pressée sur assiette poreuse, ce qui élimine une partie du sulfochlorure en excès. Le reste s'élimine en transformant le sulfochlorure en sulfamide en traitant à froid sur la secoueuse par un excès d'ammoniaque. La sulfamide ainsi formée est extraite par de l'alcool à froid en agitant pendant un certain temps. On filtre et recristallise dans l'alcool éthylique. On obtient ainsi des tablettes fondant à 174°. Par une nouvelle recristallisation dans l'alcool méthylique anhydre,

le point de fusion est de 182° et reste fixe, même par des cristallisations répétées dans d'autres solvants.

Dosage de formaldéhyde:

La substance pesée est soumise à l'action de l'acide sulfurique à 50% en distillant et en renouvelant l'eau.

Substance pesée = 0.1598 gr. ont absorbé 22.06 cm³ de solution d'iode n/10 d'où % de formaldéhyde trouvé 20.8% calculé pour $C_7H_7SO_2$—N(CH_2OH)—COC_6H_5 = 11.6%. D'après le point de fusion et le dosage d'azote, la substance ne peut être que la méthylol-méthylène-di-benzamide de Einhorn ayant 21.05% de formaldéhyde et fondant à 182°, de formule: C_6H_5CO—N(CH_2OH)—CH_2—NH—COC_6H_5. D'autre part elle ne renferme pas de soufre (essai de Lassaigne).

Condensation de benzamide, de p-toluènesulfamide et de formaldéhyde, en milieu alcalin.

2 gr. de benzamide (1 mol.) mélangés à 3 gr. de p-toluènesulfamide (1 mol.) sont traités par une solution de 0.4 gr. de carbonate de potassium et 1.4 cm³ de formaldéhyde à 37.5% dans 50 cm³ d'eau. A la température du bain-marie, la marche de la réaction est la même que pour la p-toluènesulfamide seule. D'abord trouble blanc laiteux, puis lentement formation de grumeaux et obtention d'une solution limpide. Le précipité est filtré et séché. Par extraction à l'alcool méthylique à froid sur la secoueuse en vue de séparer la sulfamide et l'amide qui n'auraient pas réagi, il reste un produit pulvérulent blanc fondant à 125°. Ce point de fusion n'est pas net. Par extraction au benzène nous ne dissolvons que très peu de substance. Recristallisé dans l'alcool méthylique au reflux, il y a formation de petites aiguilles F = 154°.

Dosage d'azote:

I. Substance pesée = 0.1840 gr. II. 0.1170 gr.
N = 14.0 cm³, t = 21°, B = 743 mm.
N = 8.8 cm³, t = 21°, B = 743 mm.
N trouvé = 8.19% 8.22%
N calculé pour $C_7H_7SO_2$—NH—CH_2—NH—COC_6H_5 = 9.22%
N calculé pour ($C_7H_7SO_2$—NH)$_2CH_2$ = 7.95%

Traitée à ébullition par des acides, il y a dégagement de formaldéhyde. En mélange avec la méthylène-di-p-toluènesulfamide, il n'y a pas d'abaisement du point de fusion. La substance est donc la méthylène-di-p-toluènesulfamide. La benzamide n'a pas pris part à la réaction.

CHAPITRE III.

Première partie.

Sulfamides N substituées.

N méthyl-para-toluène-sulfamide.

Nous avons essayé la condensation de la formaldéhyde et de la N méthyl-para-toluènesulfamide en divers milieux.
Préparation de la N méthyl-para-toluènesulfamide.

1 molécule de monométhylamine en solution à 40% est traitée en agitant mécaniquement petit à petit par 1 molécule de para-toluènesulfochlorure. Comme pour la préparation de la paratoluènesulfamide, la réaction est exothermique et se fait avec des rendements de l'ordre de 90%. Lorsque tout le sulfochlorure est ajouté, on porte à ébullition et filtre à chaud. Il est à recommander d'employer pour cette réaction du sulfochlorure absolument pur obtenu par recristallisation dans le benzène ou même l'alcool méthylique. Le produit obtenu ($F = 73°$) est suffisamment pur pour être employé de suite pour la condensation avec la formaldéhyde. Cette condensation a été faite:

a) en milieu alcalin et neutre.

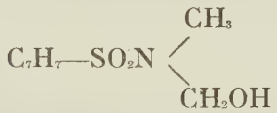
La N méthyl-para-toluènesulfamide traitée par la formaldéhyde à 30% ou à 40% n'entre pas en réaction, elle se dissout à chaud, mais recristallise intacte à froid. Si nous opérons en milieu alcalin, il se forme un léger trouble huileux, mais il est complètement noyé dans la sulfamide. Par recristallisation dans l'alcool on ne retrouve que de la sulfamide $F = 73°$.

b) en milieu acide.

Pour effectuer la condensation, seul le milieu acide convient. 1 mol. (18.5 gr.) de N méthyl-para-toluènesulfamide $F = 73°$ sont mis en suspension dans l'eau additionnée de 3 à 4 cm^3 d'acide chlorhydrique (solution franchement acide) et nous ajoutons un excès de formaldéhyde 9 à 10 gr. (3 à 4 mol.). En chauffant quelques minutes au bain-marie, il se forme une huile très fluide qui ne se prend pas en masse; celle-ci s'extrait très facilement à l'éther d'où il recristallise par concentration une substance blanche (8 à 10 gr.) en aiguilles très fines paral-

lélipipédiques fondant à 108°. Par des purifications répétées, ce point de fusion remonte à 115°. Le rendement moyen est de 30% environ. Avec l'eau à l'ébullition, cette substance dégage une faible odeur de formaldéhyde, tandis qu'avec les acides ce dégagement est presque instantané.

Ayant tout d'abord songé pour ce corps à la formule:



nous avons essayé de le benzoyler d'après la méthode de Schotten-Baumann, mais craignant une décomposition par les alcalis du dérivé méthylolé, nous avons donné la préférence au milieu pyridique. En agitant vigoureusement la solution pyridique, nous y faisons tomber goutte à goutte une quantité équimoléculaire de chlorure de benzoyle dissous dans quelques centimètres cubes de chloroforme. Après addition, on chauffe au reflux pendant 4 heures et verse dans de l'acide sulfurique dilué qui élimine la pyridine. Par extraction à l'éther de la solution sulfurique et évaporation de cette solution, il se forme une cristallisation blanche. Ces cristaux sont lavés à l'alcool et ont le point de fusion de 108°. L'essai de mélange avec le dérivé non-benzoylé redonne le point de fusion de 108°. Nous avons donc eu en mains le produit de départ qui ne s'est pas benzoylé.

Analyse du produit F° = 108°.

Dosage de formaldéhyde par cuisson aux acides dilués: H_2SO_4 à 50% et dosage à l'iode:

Substance pesée = 0.2774 gr.
Iode n/10 f = 1.000 : 14.37 cm³
CH_2O trouvé = 7.78%

Dosage d'azote:

Substance pesée = 0.1745 gr.
N = 11.6 cm³, t = 24.5°, H = 743 mm.
N trouvé = 7.22%

Dosage de soufre:

Substance pesée = 0.1500 gr.
Poids $BaSO_4$ trouvé = 0.1799 gr.
S trouvé = 16.5%

Calculé pour un dérivé méthylolé:		méthylénique:
CH_2O	: 15.0%	7.94%
N	: 7.0%	7.4 %
S	: 16.0%	16.85%

Nous avons pu confirmer le fait précédent en réalisant dans les mêmes conditions la condensation de la N phényl-para-toluènesulfamide avec la formaldéhyde. Celle-ci a été obtenue par action d'aniline sur le para-toluène-sulfochlorure. Le mode opératoire est identique au précédent. La formaldéhyde n'agit sur ce corps qu'en milieu acide avec formation d'une huile; par extraction à l'éther nous obtenons un produit blanc cristallisé fondant à 210°.

Analyse.

Dosage d'azote:

I. Substance pesée = 0.3270 gr. II. 0.2026 gr.
$N = 16{,}3\ cm^3$, $t = 24{,}5°$, $H = 743$ mm $N = 9{,}9\ cm^3$, $t = 18°$
$H = 736$ mm

N trouvé = 5.43% 5.46%
N calculé pour le dérivé méthylénique: 5.5%
Dosage de soufre:
Substance pesée = 0.1723 gr.
Poids $BaSO_4$ = 0.1571 gr.
S trouvé = 12.5%
S calculé pour le dérivé méthylénique: 12.6%.

Par conséquent ici encore nous avons bien un dérivé méthylénique.

Action de la farmoldéhyde sur la p-toluènesulfonyl-o-toluidine F = 107°.

Celle-ci s'obtient par action de p-toluènesulfochlorure sur l'o-tuluidine soit par fusion, soit en solution alcoolique par chauffage au reflux.

La substance traitée en milieu alcalin (carbonate de potassium) se dissout à peine en chauffant au bain-marie en présence de formaldéhyde et recristallise intacte à froid: même point de fusion que la substance de départ, soluble dans la soude diluée et ne dégage pas de formaldéhyde par traitement aux acides dilués.

En milieu acide, en évaporant à plusieurs reprises un mélange de ce produit, d'alcool, d'acide chlorhydrique et de formaldéhyde au bain-marie, il se dissout tout d'abord, puis apparaît un huile qui se prend en masse par refroidissement, le point de fusion est encore le même pour ce corps que celui du produit de départ. Si nous répétons un grand nombre de fois ces évaporations en présence d'acide chlorhydrique, on aboutit à une masse huileuse qui extraite par de l'éther donne par évaporation de ce solvant des cristaux sous forme d'aiguille fondant à 107° formées encore du produit de départ.

Cette huile ne semble être qu'une solution solide de p-toluènesulfonyle-o-toluidine dans la formaldéhyde.

Dans aucun cas nous n'avons pu isoler de façon nette un produit de réaction méthylénique, insoluble dans les alcalis. Il en est encore de même si nous remplaçons HCl par H_2SO_4 en évaporant au bain-marie ou en cohobant.

Action de la formaldéhyde sur la p-toluènesulfonyle-m-xylidine F = 119°.

Elle s'obtient également par fusion du mélange équimoléculaire de p-toluènesulfochlorure et de m-xylidine.

En milieu acide, par des évaporations répétés en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique, nous avons toujours réobtenu le produit de départ mais jamais de produits de condensation avec la formaldéhyde.

En faisant des évaporations répétées, en employant l'alcool comme solvant, et l'acide chlorhydrique ou sulfurique comme agents de condensation, nous voyons apparaître peu à peu de belles aiguilles et non des masses huileuses comme précédemment. Leur point de fusion est à 110° et elles sont entièrement solubles dans les alcalis; traitées par de l'acide sulfurique à 50%, elles ne dégagent pas de formaldéhyde. Nous sommes encore en présence du produit de départ.

Dans les trois cas nous avons constaté que la condensation effectuée sur des produits impurs donne lieu à la formation de produits résineux, restant résineux lorsqu'on essaye de les recristalliser dans les solvants organiques habituels. De ces produits nous avons réussi à isoler des traces des substances de départ, ce qui porte à croire que nous sommes en présence de solutions solides des anilides dans la formaldéhyde.

Action de la formaldéhyde sur la p-toluène-sulfonyle-p-nitraniline F = 191°.

Celle-ci s'obtient soit par action de la p-nitraniline sur le p-toluène-sulfochlorure en solution alcoolique, soit par fusion du mélange équimoléculaire de p-nitraniline et de p-toluènesulfolchlorure et recristallisation dans l'alcool.

a) Condensation en milieu alcalin.

Le produit est traité par la formaldéhyde et le carbonate de potassium anhydre en chauffant au bain-marie et en agitant fréquemment, selon le mode opératoire préconisé pour les dérivés méthyléniques en milieu alcalin. Peu à peu une faible quantité du produit disparaît, mais la solution n'est

jamais parfaite. Par refroidissement, il cristallise de la p-toluènesulfonyle-p-nitraniline. En effet, en mélange avec le produit de départ, il n'y a pas d'abaissement du point de fusion et traité par de l'acide sulfurique à 50% il n'y a pas de dégagement de formaldéhyde. Il en est de même pour des quantités variables d'agent de condensation.

b) Condensation en milieu acide.

Nous avons dissous la substance dans l'alcool éthylique au bain-marie, lorsque la solution est parfaite, nous ajoutons un grand excès de formol à 40% et quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Il se forme du diéthylformal reconnaissable à son odeur et une masse huileuse qui se rassemble au fond et se prend en masse solide non-visqueuse. Après trois évaporations consécutives en renouvelant chaque fois l'alcool, l'acide et la formaldéhyde, nous lavons les cristaux abondamment à l'eau puis séchons. Le produit est totalement soluble dans les alcalis (NaOH à 10%) et son point de fusion est de 189°, traité par de l'acide sulfurique à 50% il ne se dégage pas de formaldéhyde. Nous n'avons donc aucune condensation en milieu chlorhydrique. Il en est de même en milieu sulfurique.

Action de la formaldéhyde sur la p-toluène-sulfonyle-m-nitraniline F = 137°.

Elle s'obtient en fondant un mélange équimoléculaire de p-toluènesulfochlorure et de m-nitraniline et en recristallisant dans l'alcool dilué. Elle est alors sous forme de fines tablettes presque incolores.

En milieu alcalin la marche de la réaction est tout à fait comparable à celle du dérivé para précédent. En faisant varier dans de vastes limites les quantités d'agent de condensation et de température, nous n'obtenons jamais de produits autres que le produit de départ.

En milieu acide nous avons répété le mode opératoire comme dans le cas précédent et fait trois évaporations consécutives en présence d'acide chlorhydrique, puis soumis à l'action de l'acide sulfurique en cohobant pendant plusieurs heures et finalement évaporé au bain-marie. Il s'est formé une masse huileuse donnant rapidement par refroidissement un magma cristallin. Cette substance n'est autre que le produit de départ, fondant à 137° et ne dégageant pas de formaldéhyde par traitement aux acides dilués, et soluble dans les alcalis dilués.

Action de la formaldéhyde sur la p-toluène-sulfonyle-o-nitraniline F = 110°.

Obtenue également par fusion d'un mélange équimoléculaire de p-toluènesulfochlorure et d'o-nitraniline et en recristallisant dans l'alcool très dilué, ou mieux encore en dissolvant dans la soude à 10 % et en reprécipitant par HCl dilué. Le produit se présente après deux cristallisations dans l'alcool sous forme de petites paillettes jaunes très claires F = 110°.

Nous basant sur l'expérieuce acquise dans les deux essais précédents, nous avons de suite traité la substance en question par la formaldéhyde en milieu acide. Là encore nous avons réobtenu le produit de départ, mais pas un dérivé formaldéhydé.

II. Partie.

A. dérivés formaldéhydés de la benzène-sulfamide.

En premier lieu nous avons répété le processus de Magnus-Lévy en opérant comme suit:

5 gr. de benzène-sulfamide sont dissous dans 40 cm³ d'alcool éthylique à 96% et nous y ajoutons 25 cm³ de formaldéhyde à 40% et 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré à 36%. Par des évaporations répétées il reste une huile qui durcit rapidement par refroidissement, ce qui est assez différent de ce qui se passe dans le cas de la p-toluènesulfamide. Cette masse est alors traitée comme la p-toluènesulfamide par NaOH et l'acool. On obtient le dimère F = 132°. (Poids moléculaire déterminé d'après Rast) [44]). Si l'on répète l'opération deux ou trois fois, en renouvelant les quantités d'alcool et d'acide et que nous traitons par NaOH concentré, la masse devient granuleuse et après extraction à l'alcool, il en cristallise un produit brut fondant à 130° qui par recristallisation fond à 132°. La grandeur moléculaire d'après Rast dans le camphre est:

$$M = \frac{40.1752}{98 \cdot 15} = 350$$

poids camphre: 0.1752
poids substance: 0.01

calculé pour le dimère 366

---

44) Gattermann p. 72 ou B. 55 1051, 3727 (1922).

Il reste un résidu qui, recristallisé dans l'acide acétique glacial (ce qui entraîne de grandes pertes), se présente sous forme de petites paillettes hexagonales, parfois aussi sous forme d'aiguilles fines fondant à 217°, comme l'a indiqué Magnus-Lévy pour le trimère. Dans ce cas nous obtenons directement le trimère . Les deux produits ainsi obtenus n'ont pas été étudiés plus à fond, sauf le trimère. Celui-ci s'obtient en effet aussi à partir de benzène-sulfochlorure et d'hexaméthylène-tétramine.

25 gr. de benzène-sulfochlorure sont additionnés de 10 cm^3 de formaldéhyde à 40% puis goutte à goutte d'ammoniaque à 26%, il y a immédiatement une forte élévation de température avec formation de produits huileux. Par refroidissement il y a prise en masse. Il vaut cependant mieux laisser la réaction s'effectuer à la température du bain-marie pendant 4 heures environ et rajouter de temps en temps de l'ammoniaque. L'huile formée se prend alors en masse même à cette température. On traite après refroidissement par NaOH à 20% en agitant pendant deux heures à froid; on lave et recristallise dans le chloroforme, ou l'acide acétique glacial (qui donne cependant de grandes pertes par suite de réactions secondaires). Le corps se présente alors sous forme de belles paillettes fondant à 218°.

Nous avons également employé la méthode de sulfonylation, d'après un mode analogue à celui de Schotten-Baumann, consistant à faire tomber goutte à goutte le benzène-sulfochlorure dans une solution alcaline d'hexaméthylène-tétramine, en veillant à ce que l'alcalinité persiste jusqu'à la fin de la réaction.

Nous avons opéré sur des quantités correspondant à 1 mol. de benzène-sulfochlorure pour 3 molécules d'hexaméthylène-tétramine et de façon identique au processus décrit pour l'anhydroformaldéhyde p-toluènesulfamide trimère. Nous obtenons alors des grumeaux qui, purifiés et recristallisés se présentent sous forme de belles paillettes nacrées fondant à 218°. Des cristallisations répétées remontent ce point de fusion à 228°. Le chloroforme est encore ici le seul solvant convenable, la cristallisation se fait le mieux au Soxleth, rechauffé par les vapeurs de chloroforme, comme pour le trimère p-toluénique.

Que l'on opère selon Magnus-Lévy ou à partir de l'hexaméthylène-tétramine, les deux produits finaux sont identiques, un essai de mélange ne donne pas de dépression du point de fusion; nous pouvons donc conclure à l'identité des deux produits. D'autre part l'analyse de ce produit a donné:

Dosage de soufre:

1. Substance pesée	= 0.1757 gr.	II. 0.1050 gr.
Poids $BaSO_4$	= 0.2409 gr.	0.1429 gr.
S trouvé	= 18.78%	18.70%
S calculé	= 19.0% pour $(C_6H_5SO_2—N = CH_2)_3$.	

Dosage d'azote:

I. Substance pesée	= 0.3037 gr.	II. 0.3367 gr.
	$N = 22.15$ cm³, t = 18°, H = 754 mm	$N = 24.9$ cm³, t = 19,5°, H = 755 mm
N trouvé	= 8.26%	8.39%
N calculé	= 8.33% pour $(C_6H_5SO_2—N = CH_2)_3$.	

D'autre part nous avons également observé dans la condensation de sulfochlorure et d'hexaméthylène-tétramine en milieu neutre, la formation d'un produit d'addition molécule à molécule, comme pour la p-toluènesulfamide, on opère sur 3/100° de molécule:

5.3 gr. de sulfochlorure sont ajoutés goutte à goutte à une solution chloroformique de 45 cm³ d'hexaméthylènetétramine 1/10. On recueille, 4 jours durant, le produit qui précipite de façon continue. Le premier jet était de 8.01 gr. du point de fusion 198° tandis que le 2e et 3e jets de 2.05 gr. étaient analogues au premier jet mais beaucoup moins purs et fondaient à 190°. Le 4e jet insignifiant et à odeur nette de sulfochlorure fondait à 170°. L'analyse du premier jet donne pour l'azote 17,8%, calculé pour une combinaison moléculaire: 17.75%. En évaporant le chloroforme au bain-marie, il reste un résidu insignifiant huileux, à odeur de sulfochlorure, l'alcool au cohobage prolongé le détruit complètement, avec obtention dans les deux derniers cas de très faibles quantités d'un produit insoluble dans tout autre solvant que le chloroforme d'où il recristallise en feuillets hexagonaux fondant à 218—219°, selon la pureté du produit c'est sans doute le trimère.

Condensation de benzènesulfamide et de formaldéhyde en milieu alcalin dilué.

30 gr. de benzène-sulfamide sont dissous dans 1200 cm³ d'eau à 70° et additionnés de 0.5 gr. de carbonate de potassium et d'une solution de formaldéhyde neutre à 0.5 % (1800 cm³) soit 6.3 gr. de formol. Ce mélange est maintenu à 70° pendant une heure puis nous laissons refroidir. Il cristallise un produit en fines aiguilles fondant à 125° comme l'indique le brevet v. Heyden. Après extraction à froid par l'alcool méthylique, puis à chaud par le benzène pour enlever toute trace de sulfamide et recristallisation dans l'alcool méthylique à 99.5%,

le point de fusion est 134°, avec légère décomposition commençant vers 120°.

Analyse.

Dosage de C et H:

I. Substance pesée = 0.1767 gr. II. 0.1550 gr.
Poids CO_2 = 0.3117 gr. 0.2660 gr.
C trouvé = 48.0% 47.0%

C calculé pour la méthylol-benzène-sulfamide
$C_6H_5SO_2—NH—CH_2OH$ = 44.9%

C calculé pour la méthylène-dibenzènesulfamide
$(C_6H_5SO_2—NH)_2CH_2$ = 47.8%

Poids H_2O = 0.0683 gr. 0.0658 gr.
H trouvé = 4.28% 4.57%

H calculé pour la méthylol-benzènesulfamide
$C_6H_5SO_2—NH—CH_2OH$ = 4.82%

H calculé pour la méthylènedibenzènesulfamide
$(C_6H_5SO_2—NH)_2CH_2$ = 4.32%

Dosage d'azote par combustion:
Substance pesée = 0.1206 gr.
N = 9.2 cm^3, t = 15°, B = 731 mm.
N trouvé = 8.55%

N calculé pour la méthylol-benzènesulfamide
$C_6H_5SO_2—NH—CH_2OH$ = 7.5%

N calculé pour la méthylène-dibenzènesulfamide
$(C_6H_5SO_2—NH)_2CH_2$ = 8.6%

Dosage de soufre par Carius:
Substance pesée = 0.1414 gr.
Poids $BaSO_4$ = 0.2102 gr.
S trouvé = 19.6%

S calculé pour la méthylolbenzènesulfamide
$C_6H_5SO_2—NH—CH_2OH$ = 17.1%

S calculé pour la méthylène-dibenzènesulfamide
$(C_6H_5SO_2—NH)_2CH_2$ = 19.65%

Poids moléculaire selon Rast dans le camphre:
Camphre pesé = 0.5403 gr.
Poids substance = 0.0556 gr.
Abaissement du point de fusion: 13°
Constante camphre = 40.

$$M = \frac{40.0.556.1000}{0{,}5403.13} = 316$$

Calculé méthylol-benzènesulfamide
$C_6H_5SO_2—NH—CH_2OH$ = 187.

Calculé méthylène-dibenzènesulfamide
$(C_6H_5SO_2—NH)_2CH_2$ = 326.

Condensation de benzènesulfamide et de formaldéhyde en milieu alcalin concentré.

Nous avons opéré exactement comme pour la p-toluènesulfamide. 15.4 gr. de benzènesulfamide (1/10 mol.) sont mis en suspension dans 70 cm^3 d'eau renfermant 1.5 gr. de carbonate de potasisum (1/10 mol.) et 8 cm^3 de formaldéhyde à 37.5% (1/10 mol.), on agite vigoureusement en portant doucement vers 80° au bain-marie et en frottant les parois du vase. La masse devient de plus en plus visqueuse, finalement il se forme des grumeaux solides très durs et il y a prise en masse de l'huile. Après refroidissement nous filtrons et séchons. Le produit brut fond à 90°. Par extraction à l'alcool méthylique à froid nous avons un point de fusion de 101° mais il n'est pas net, recristallisé dans l'acool méthylique à chaud, le produit se présente sous forme de belles aiguilles fondant à 133°. En mélange avec le produit précédent, il n'y a pas d'abaissement du point de fusion. Les deux substances sont donc identiques.

Dérivé sodé de la méthylène-di-benzène-sulfamide $(C_6H_5SO_2—NNa)_2CH_2$

Nous avons employé les mêmes méthodes que pour le dérivé de p-toluènesulfamide consistant à traiter une solution toluénique de méthylène-di-benzènesulfamide par du sodium finement divisé (par fusion dans le toluène anhydre puis agitation) ce dernier étant en quantité un peu moindre que celle théoriquement nécessaire. Nous voyons apparaître très rapidement de fines tablettes nacrées. Si la chauffe n'est par trop poussée et la durée assez courte, le dégagement gazeux diminue vite et l'on évite ainsi la formation de produits de décomposition visqueux. Le produit sec est cristallin pulvérulent. On l'obtient également par action de CH_3ONa ou NaOH concentré sur la méthylène-dibenzènesulfamide.

Dosage de Na:

Substance pesée = 0.2342 gr.
H_2SO_4 n/10 absorbé = 11.9 cm^3
Na trouvé = 11.95%
Na calculé pour $(C_6H_5SO_2NNa)_2CH_2$ = 12.23%
Na calculé pour CHSONHNa = 12.91%

Dosage de formaldéhyde:

Substance pesée = 0.1231 gr.
Iode n/10 absorbé = 4.0 cm^3
CH_2 trouvé = 4.83%
CH_2O calculé pour $(C_6H_5SO_2NNa)_2CH_2$ = 7.55%.

Le produit est formé d'un mélange de sulfamide et de dérivé sodé.

Dérivés de l'ortho-toluènesulfamide.

En faisant la condensation sans aucun agent de condensation selon Einhorn, en mélangeant 1 mol. de sulfamide et une mol. de formaldéhyde commerciale (légèrement acide) et en chauffant doucement au bain-marie, il y a formation d'une masse huileuse assez liquide, beaucoup plus fluide que dans le cas de la p-toluène-sulfamide ou de la benzène-sulfamide. Après deux jours, la masse devenue consistante est décantée et traitée à l'éther, ce qui permet parfois de séparer quelques cristaux. Pour le purifier, le meilleur mode consiste à chasser l'éther et à traiter par l'alcool méthylique; il se forme de suite une abondante précipitation de cristaux microscopiques d'un blanc parfait. (La précipitation se fait immédiatement en traitant la masse huileuse par H_2SO_4 conc.) Le point de fusion de ce produit est de 166°. Il ne se modifie pas par recristallisation dans l'acétate d'éthyle et sera étudié plus loin.

Par ailleurs, nous avons répété ici aussi le processus de Magnus-Lévy: 15 gr. d'o-toluène-sulfamide sont dissous dans 20 gr. d'alcool méthylique pur puis sont traités par 120 cm^3 de formaldéhyde à 40% et 15 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. Par évaporation à sec, il reste une huile épaisse qui, après traitement à la soude caustique à 20% et extraction à l'alcool laisse un abondant résidu insoluble qui est recristallisé dans l'acide acétique glacial, d'où on l'obtient en fines aiguilles fondant à 222°.

L'analyse de ce produit donne:

Dosage de C et H:

Substance pesée	= 0.0456 gr.
Poids CO_2	= 0.0874 gr.
Poids H_2O	= 0.0200 gr.
C trouvé	= 52.14%
H trouvé	= 4.8%
C calculé	= 52.5% pour l'anhydro dérivé $(C_7H_7SO_2—N=CH_2)_3$
H calculé	= 4.9% pour l'anhydro dérivé $(C_7H_7SO_2—N=CH_2)_3$

Dosage de soufre:

Substance pesée	= 0.0906 gr.
Poids $BaSO_4$	= 0.1156 gr.
S trouvé	= 17.53%
S calculé	= 17.49% pour la même formule que précédemment.

Dosage d'azote:

Substance pesée = 0.2181 gr.
N = 14.45 cm³, t = 19°, H = 747 mm.
N trouvé = 7.45%
N calculé = 7.65% pour la même formule que précédemment.

Le produit est donc bien un anhydro dérivé et par analogie avec le travail de Magnus-Lévy et le nôtre sur la p-toluène sulfamide, nous pouvons admettre que nous avons affaire au trimère. La solution alcoolique précédente par évaporation lente donne un produit cristallisé qui par recristallisation dans l'acétate d'éthyle se présente sous forme de petites aiguilles fondant à 166°. L'analyse nous fournit les chiffres suivants:

Dosage de C et H:

	I.	II.
Substance pesée	= 0.1840 gr.	0.1983 gr.
Poids CO_2	= 0.3534 gr.	0.3700 gr.
Poids H_2O	= 0.0905	
C trouvé	= 52.38%	52.18%
H trouvé	= 5.27%	
C calculé	= 52.5% pour un anhydrodérivé	
H calculé	= 4.9% pour un anhydrodérivé	

Dosage d'azote par Kyeldahl:

	I.	II.
Substance pesée	= 0.2335 gr.	0.2159 gr.
HCl n/5	= 6.3 cm³	5.8 cm³
N trouvé	= 7.55%	7.53%
N calculé	= 7.65% pour un anhydrodérivé.	

On peut aussi, en procédant toujours selon Magnus-Lévy, évaporer à plusieurs reprises et reprendre après durcissement de l'huile formée, par NaOH concentré, ceci jusqu'à ce que la masse se présente sous forme de grumeaux fins, que l'on recristallise dans l'acool; on obtient alors une grande quantité de produit fondant à 165° identique à celui au début du paragraphe.

Dosage de soufre:

	I.	II.
Substance pesée	= 0.1524 gr.	0.1432 gr.
Poids $BaSO_4$	= 0.1910 gr.	0.1812 gr.
S trouvé	= 17.26%	17.40%
S calculé	= 17.49% pour un anhydrodérivé.	

Dosage d'azote:

	I.	II.
Substance pesée	= 0.2290 gr.	0.2013 gr.
	N = 15.5 cm³, t = 18°, H = 749 mm.	N = 14.3 cm³, t = 18,5°, H = 734 mm
N trouvé	= 7.67%	7.83%
N calculé	= 7.65% pour un anhydrodérivé.	

Condensation de formaldéhyde et d'o-toluènesulfamide en milieu alcalin dilué.

Nous avons essayé d'appliquer le mode opératoire du brevet v. Heyden à l'o-tulènesulfamide. Pour cela nous avons dissous 34.1 gr. (2/10 mol.) dans 1400 cm³ à 70° et ajouté 0.5 gr. de carbonate de potassium et 6.3 gr. de formaldéhyde neutre à 0.5%. Nous avons maintenu la température à 70° pendant deux heures puis laissé refroidir. Il cristallise alors de belles aiguilles fondant à 154°. Traitées avec de l'acide sulfurique à 50% à ébullition, il n'y a aucun dégagement de formaldéhyde et le produit en mélange avec l'o-toluènesulfamide pure fondant à 154° n'abaisse pas son point de fusion. La formaldéhyde n'est donc pas entrée en réaction avec l'o-toluènesulfamide. Nous avons alors repris le même essai en maintenant la température à 80° pendant 8 heures. Le résultat était le même.

Condensation de formaldéhyde et d'o-toluènesulfamide en milieu alcalin concentré.

Nous avons opéré exactement comme pour la p-toluènesulfamide et la benzènesulfamide. 17,1 gr. d'o-toluènesulfamide F = 154° (1/10 mol.) sont traités par une solution de 1.5 gr. de carbonate de potassium (1/100 mol.) dans 70 cm³ d'eau et 8 cm³ de formaldéhyde à 37.5% (1/10 mol.). Le mélange est chauffé doucement au bain-marie vers 80°. Il se forme très rapidement une huile, mais pas de produit solide. Si nous laissons refroidir après avoir maintenu la température à 80° pendant un quart d'heure, l'huile se prend en masse et le produit sent fortement la formaldéhyde. Cependant après extraction par l'alcool méthylique à froid où une très grande partie est soluble, il ne reste plus de formaldéhyde dans le produit, ce qui est mis en évidence par traitement à l'acide sulfurique à 50%. Le point de fusion est de 151° et en mélange avec la sulfamide de départ il n'y a aucune dépression. Là encore nous n'avons constaté aucune action.

Nous avons alors doublé la quantité de carbonate de potassium et fait durer la réaction plus longtemps.

17,1 gr. d'o-toluènesulfamide sont mis en suspension dans 70 cm³ d'eau. Nous ajoutons 3 gr. (1/50 mol.) de carbonate de potassium et 6 cm³ de formaldéhyde. La température est maintenue à 70—80° pendant toute la durée de l'opération. Au début, nous constatons à nouveau la formation rapide d'huile, mais après 4 heures de chauffe, nous voyons apparaître des cristaux au sein du liquide. En continuant à chauffer, nous arrivons petit à petit à transformer toute la masse huileuse

en cristaux. Nous laissons refroidir et pulvérisons. Le produit obtenu est facilement soluble à froid dans les alcalis. Traité par les acides dilués, il dégage de la formaldéhyde. Nous l'extrayons à nouveau dans l'alcool à froid et recristallisons dans l'acétate d'éthyle fraîchement redistillé. Le point de fusion est alors de 162°.

Analyse.

Dosage de C et H:

I. Substance pesée = 0.1270 gr. II. 0.1390 gr.
Poids CO_2 = 0.2418 gr. 0.2590 gr.
C trouvé = 51.7% 50.6%

C calculé pour la méthylol-o-toluènesulfamide
$C_7H_7SO_2—NH—CH_2OH$ = 48%

C calculé pour la méthylène-di-o-toluènesulfamide
$(C_7H_7SO_2—NH)_2CH_2$ = 51%

Poids H_2O = 0.0626 gr. 0.0620 gr.
H trouvé = 5.5% 4.83%

H calculé pour la méthylol-o-toluènesulfamide
$C_7H_7SO_2—NH—CH_2OH$ = 5.55%

H calculé pour la méthylène-di-o-toluènesulfamide
$(C_7H_7SO_2—NH)_2CH_2$ = 5.1%

Dosage d'azote par combustion:
Substance pesée = 0.1086 gr.
N = 7.65 cm^3, t = 18,5°, B = 742 mm
N trouvé = 7.91%

N calculé pour la méthylol-o-toluènesulfamide
$C_7H_7SO_2—NH—CH_2OH$ = 6.95%

N calculé pour la méthylène-di-o-toluènesulfamide
$(C_7H_7SO_2—NH)_2CH_2$ = 7.95%

Dosage de soufre:
Substance pesée = 0.0945 gr.
Poids $BaSO_4$ = 0.1280 gr.
S trouvé = 18.50%
S calculé = 18.2% pour méthylène-di-o-toluènesulfamide
S calculé pour méthylol = 15.95%

Dérivé sodé de la méthylène-di-o-toluènesulfamide.

$(C_7H_7SO_2NNa)_2CH_2$.

En employant les mêmes réactions que pour les dérivés p-toluéniques et benzéniques et des quantités correspondantes à 2 Na pour 1 mol. de méthylène-di-o-toluènesulfamide, nous obtenons un produit sous forme de belles tablettes nacrées.

Dosage de Na:

Substance pesée	= 0.0376 gr.
HCl n/10 absorbé	= 1.8 cm³
Na trouvé	= 11.1%
Na calculé pour $(C_7H_7SO_2NNa)_2CH_2$	= 11.41%
Na calculé pour $C_7H_7SO_2NHNa$	= 11.9%

Dosage de formaldéhyde:

Substance pesée	= 0.1490 gr.
Iode n/10 absorbé	= 3.7 cm³
CH_2O trouvé	= 3.72%
CH_2O calculé	= 7.5%

Là encore nous avons affaire à un mélange de sulfamide sodée et de dérivé méthylénique sodé.

Action de la formaldéhyde sur la β-naphtalènesulfamide.

a) Milieu alcalin.

1.8 gr. de sulfamide sont mis en suspension dans 20 cm³ d'eau et additionnés de 1 cm³ de formaldéhyde à 30% (1 mol. de formol pour une mol. de sulfamide) et nous y ajoutons 0.2 gr. de carbonate de potassium anhydre. En chauffant au bain-marie pendant 4 heures et en agitant de temps en temps, la masse solide en disparaît pas. Il n'y a aucune réaction dans ce cas. Nous réobtenons toujours le produit de départ F = 206-207°; traité par les acides dilués, il n'y a pas dégagement de formaldéhyde. Il en est de même en employant successivement 0.5 gr., 1 gr. et 3 gr. de carbonate. Dans aucun cas nous n'avons de condensation.

b) Milieu acide.

2 gr. de sulfamide sont dissous dans 50 cm³ d'alcool éthylique à 96% au bain-marie puis additionnés de 10 cm³ de formol à 40% (fort excès) et 2 cm³ d'acide chlorhydrique; en évaporant à sec une seule fois, on obtient une huile qui est lavée à l'eau puis à la soude caustique à 10%, ce qui enlève les produits ayant un H libre à l'azote et la sulfamide qui n'a pas réagi. En dissolvant le produit restant dans l'alcool éthylique (une grande quantité d'alcool est nécessaire) et en laissant refroidir, on obtient de belles paillettes qui n'ont plus de point de fusion mais se décomposent vers 250°. Mis au dessicateur, ces cristaux s'effleurissent peu à peu. Leur forme cristalline est analogue à celle du dérivé trimère benzénique ou p-toluénique.

Analyse.

Dosage d'azote:

Substance pesée = 0.1060 gr.
$N = 5.6\ cm^3$, $t = 20{,}5°$, $B = 743$ mm
N trouvé = 5.87%
N calculé pour $(C_{10}H_7SO_2N = CH_2)x$ = 6.4%
N calculé pour $(C_{10}H_7SO_2N = CH)x, H_2O$ = 5.90%.

Dosage de C et H:

	I.	II.
Substance pesée	= 0.1082 gr.	0.0979 gr.
Poids CO_2	= 0.2237 gr.	0.1998 gr.
Poids H_2O	= 0.0348 gr.	0.0840 gr.
C trouvé	= 56.15%	55.8%
H trouvé	= 3.56%	4.35%

C calculé pour $(C_{10}H_7SO_2N = CH_2)x$ = 60.1%
H calculé pour $(C_{10}H_7SO_2N = CH_2)x$ = 4.12%
C calculé pour $(C_{10}H_7SO_2N = CH_2)x, H_2O$ = 55.7%
H calculé pour $(C_{10}H_7SO_2N = CH_2)x, H_2O$ = 3.8%

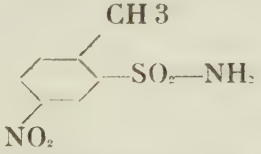
La substance étant insoluble dans les alcalis dilués, il ne peut s'agir d'un dérivé méthylolé qui aurait les mêmes % qu'un dérivé anhydrisé, mais renfermant une molécule d'eau de cristallisation. La substance étant insoluble dans les principaux solvants (sauf dans l'alcool où la solubilité est faible), nous n'avons pu établir la grandeur moléculaire de ce produit. Il est d'ailleurs également insoluble dans le camphre, la méthode de Rast ne peut donc pas être appliquée.

III. Partie.

Produits substitués sur le noyau.

a) Dérivés nitrés.

Le produit le plus facilement accessible était l'o-toluènesulfamide nitrée



Pour la préparer nous avons suivi les indications de Ullmann et Lehner [45]) en partant du p-nitrotoluène et en faisant réagir la chlorhydrine sulfurique.

---

[45]) B. 38 p. 736.

Nous obtenons ainsi le sulfochlorure avec des rendements de l'ordre de 20% qui, traité par l'ammoniaque concentré, conduit à la sulfamide ci-dessus, fondant à 186°.

3 gr. de cette sulfamide recristallisée (1 mol.) sont dissouts dans une grande quantité d'eau bouillante; on y ajoute 90 cm³ de formaldéhyde à 0.5% (1 mol.) et 0.5 gr. de carbonate de sodium. La solution est bientôt parfaite, elle est filtrée à chaud. Par refroidissement il se forme un trouble, et 24 heures après un dépôt cristallin, de cristaux blancs en belles aiguilles fondant à 176°. Ce corps soumis à l'action de l'acide sulfurique à 50% ne dégage que très peu de formaldéhyde et régénère la sulfamide F = 186°, par refroidissement sous forme d'aiguilles fines. La réaction ne semble être que partielle dans ces conditions.

Selon un autre processus, nous avons employé la formaldéhyde plus concentrée et K_2CO_3. 10 gr. de sulfamide sont dissous dans l'eau bouillante et additionnés de 30 cm³ de formaldéhyde à 5% et 1.5 gr. de Na_2CO_3. Au bain-marie il se forme une masse pâteuse, devenant dure et cassante à froid. Par recristallisation dans l'alcool méthylique, on obtient un produit cristallin en très faibles quantités fondant à 176°. La solution méthylique surnageante est d'une coloration orangée très intense et il y a apparence de décomposition. Le milieu alcalin ne paraît pas convenir pour une telle condensation.

Pour éviter la décomposition en présence d'alcali, nous avons essayé de traiter la sulfamide au bain-marie en suspension dans l'eau par la formaldéhyde à 0.5, à 5 ou à 40% seule sans agent de condensation, en employant des quantités équimoléculaires de formaldéhyde et de sulfamide, ou même un grand excès de formaldéhyde à 40%.

Par recristallisation dans l'alcool, des produits bruts fondant à 180°, le point de fusion remonte à 185—187°; les substances ne dégagent pas de formaldéhyde par traitement aux acides. L'essai de mélange et l'analyse confirment qu'il s'agit ici de sulfamide intacte.

Dosage d'azote:

Substance pesée = 0.1638 gr.
N = 18.7 cm³, t = 20,5°, H = 745 mm
N trouvé = 12.7%
N calculé pour la sulfamide = 12.9%

Dosage de soufre:

Substance pesée = 0.1127 gr.
Poids $BaSO_4$ = 0.1240 gr.
S trouvé = 15.1%
S calculé = 14.9% pour l'o-toluènesulfamide nitrée

En milieu acide, nous avons opéré selon Magnus-Lévy en dissolvant à la température du bain-marie la sulfamide dans l'alcool, en y ajoutant un peu d'acide chlorhydrique concentré et un excès de formaldéhyde; on évapore deux fois au bain-marie, il reste une masse huileuse devenant vitreuse et cassante. On malaxe alors le produit pulvérisé dans NaOH concentré, rapidement pour éviter une décomposition avec formation de colorant rouge. Il se forme des grumeaux que l'on filtre, lave à l'eau et recristallise dans l'alcool; il reste un faible résidu de couleur brune insoluble dans ce solvant. Traité par NaOH concentré à chaud, ce résidu donne très lentement un colorant violet, moins intense et tournant moins à l'orangé que celui obtenu à partir de la sulfamide elle-même. Cette coloration reste rouge par dilution tandis que celle de la sulfamide vire nettement à l'orangé. Le produit brut fond vers 210°; par recristallisation dans l'acide acétique glacial il remonte vers 250° avec décomposition. Ce produit serait peut-être le trimère par analogie avec ce qui précède, tandis que le produit fondant à 176° et soluble pourrait être le dimère.

Vu la forte coloration de la solution alcaline, nous avons essayé de faire des essais comparatifs de teinture. La sulfamide traitée par NaOH concentré vers 70 à 80° donne une solution fortement rouge violacé, virant à l'orangé par dilution et teignant directement le coton. Il en est de même pour les produits formaldéhydés, leurs solutions teignent également le coton en présence de sel marin. Par anlogie avec l'acide p-nitrotoluènesulfonique, nous avons supposé avoir à faire à des colorants du genre Mikado.

b) Aminés:

Il était également intéressant de voir comment se comporte un produit à la fois aminé et sulfamidé. Nous avons donc réduit le dérivé nitré précédent par le sulfhydrate d'ammonium. La sulfamide nitrée est dissoute dans l'ammoniaque et on y fait passer à la température du bain-marie de l'hydrogène sulfuré. L'amine précipite par refroidissement sous forme d'aiguilles fines feutrées agglomérées en faisceaux qui après recristallisation dans l'alcool fondent à 164°. Ce produit ne donne plus de matières colorées par traitement à la

soude. Lorsque nous y ajoutons de la formaldéhyde, il y a peu à peu dissolution puis il se sépare un produit blanc. Par addition de quelques gouttes d'acides chlorhydrique, il y a instantanément une réaction très vive avec dégagement de chaleur et formation d'un précipité blanc amorphe qui semble hautement polymérisé vu le manque de solubilité totale dans tous les solvants. La sulfamide primitive d'après l'allure de la réaction a dû réagir avec la formaldéhyde par ses groupes $-NH_2$ et $-SO_2-NH_2$. Le produit brut fond à 215° et ne peut être purifié plus avant faute de solubilité. Le dosage d'azote de ce corps a fourni des chiffres tout à fait inattendus.

Dosage d'azote:

Substance pesée = 0,1475 gr.
N = 10.4 cm³, t = 21°, H = 739 mm.
N trouvé = 7.75%
N calculé = 13.3%

c) Trichlorbenzènesulfamide F = 182°.

Celle-ci est obtenue par action de chlorhydrine sulfurique sur le trichlorbenzène 1.3.5 et par traitement du sulfochlorure ainsi obtenu par l'ammoniaque; on aboutit ainsi à la sulfamide, formée de paillettes brillantes fondant à 182°.

1° Condensation en milieu alcalin:

1 gr. de la sulfamide (1 mol.) est dissout dans 200 cm³ d'eau à l'ébullition et on y ajoute 0.5 gr. de K_2CO_3 et 0.3 cm³ de formaldéhyde à 30% (1 mol.); après 10 minutes de chauffe à 90° la solution est totale; par refroidissement il cristallise un produit en fines aiguilles fondant à 176° ne dégageant pas de formaldéhyde par traitement aux acides. Le point de fusion n'étant pas abaissé par mélange avec la sulfamide, il faut conclure à ce que la réaction ne se fait pas en milieu alcalin.

2° En opérant selon Magnus-Lévy, il y a formation de produits huileux l'un soluble l'autre insoluble dans l'alcool qui sont vraisemblablement le dimère et le trimère mais dont l'identification fera l'objet de travaux ultérieurs.

CONCLUSIONS.

Le présent travail nous conduit aux conclusions suivantes:

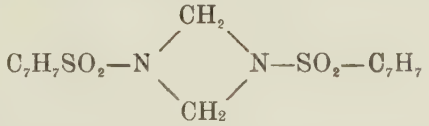
1° En milieux aqueux strictement neutre ou légèrement alcalin la p-toluènesulfamide se condense avec la formaldéhyde avec obtention d'un dérivé méthylolé peu stable. Si l'alcalinité augmente, la di-p-toluènesulfonyle-méthylènediamine se forme de préférence. Cette dernière s'obtient encore par action des solvants anhydres sur la méthylolsulfamide.

2° En milieu acide cette condensation conduit surtout à l'anhydrodérivé dimère. Ce même produit se forme également dans certaines conditions, par exemple, par action prolongée de l'acide acétique glacial ou de l'acide sulfurique concentré sur la méthylol ou diméthylolsulfamide.

Le mécanisme réactionnel se différencie du mécanisme constaté pour la benzamide en ce que cette dernière ne donne pas de produits anhydrisés, le terme final étant le dérivé méthylénique. Pour la p-toluènesulfamide nous avons les réactions suivantes:

$$C_7H_7\text{-}SO_2\text{-}NH_2 \longrightarrow C_7H_7\text{-}SO_2\text{-}N\text{-}(CH_2OH)_2 \longrightarrow C_7H_7\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CH_2OH \longrightarrow$$

$$C_7H_7\text{—}SO_2\text{—}N\quad CH_2\quad NH\text{-}SO_2\text{—}C_7H_7 \longrightarrow$$



3° Par action directe de p-toluène-sulfochlorure, sur la formaldéhyde et l'ammoniaque, ou sur l'hexaméthylènetétramine, nous avons obtenu exclusivement l'anhydroformaldéhyde-p-toluènesulfamide trimère et mis également en évidence la possibilité d'obtention d'une combinaison moléculaire entre sulfochlorure et hexaméthylène-tétramine.

4° Dans l'application à la p-toluènesulfamide des conditions réactionnelles de Magnus-Lévy, nous n'avons pas obtenu le trimère précité, mais uniquement le dimère.

5° La méthylol-p-toluènesulfamide se prête mal aux mêmes condensations que la méthylolbenzamide. Nous voyons

pour le dérivé sulfamidé une tendance marquée à la coupure en formaldéhyde et sulfamide réagissant pour leur compte ou une tendance à former l'anhydrodérivé dimère, alors que les produits anhydrisés de la méthylolbenzamide n'ont pas été obtenus jusqu'à ce jour.

6° Les p-toluènesulfonyle-monométhyle-amine et aniline réagissent avec la formaldéhyde en donnant des di-p-toluène-sulfonyle-méthylène-diamines N substituées, tandis que les p-toluènesulfonyle-toluidines, xylidines et nitranilines n'entrent plus en réaction dans les mêmes conditions.

7° Les benzène- et o-toluène-sulfamides réagissent comme la p-toluènesulfamide vis-à-vis de la formaldéhyde et paraissent confirmer dans l'ensemble les résultats précédents.

8° Il semble donc que selon les conditions, les aryl-sulfamides réagissent vis-à-vis de la formaldéhyde à la fois comme des amides aromatiques en donnant des produits méthylolés, et comme des amines primaires aromatiques en donnant des produits ressemblant aux bases de Schiff et à leurs polymères.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

LES COMPOSÉS ORGANIQUES D'ADDITION DU SODIUM MÉTALLIQUE.

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 3 Novembre 1931.
Le Doyen
de la Faculté des Sciences
E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 4 Novembre 1931.
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université
DUQUESNE.